

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA



**MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN, NANOALMIDÓN Y SU APLICACIÓN EN
LODOS DE PERFORACIÓN**

LINA MARIA RODRIGUEZ PINEDA

Tunja, 2017

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA



MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN, NANOALMIDÓN Y SU APLICACIÓN EN LODOS
DE PERFORACIÓN

Trabajo de Investigación como requisito parcial para optar al grado de Magister en
Química

LINA MARIA RODRIGUEZ PINEDA

Director

Dr. EFREN DE JESUS MUÑOZ PRIETO

Codirector

Dr. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

Tunja, 2017

NOTA DE ACEPTACION

Según el acta de sustentación No. 017 para LINA MARIA RODRIGUEZ PINEDA, fue aprobada y calificada esta tesis de Maestría como 4.4, por la Escuela de Posgrados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

GABRIEL PATARROYO MORENO
Decano Facultad de Ciencias

Ph. D SEGUNDO AGUSTIN MARTINEZ
Director Escuela de Posgrados

Ph.D. CARLOS ANTONIO RIUS ALONSO.
Jurado Calificador 1

Ph.D. OSWALDO ELIECER CARDENAS
Jurado Calificador 2

Ph.D. GLORIA ASTRID PRIETO SUÁREZ
Coordinadora Académica
Maestría en Química

Ph.D. EFREN DE JESUS MUÑOZ PRIETO
Director Tesis

LINA MARIA RODRIGUEZ PINEDA
Autor

DEDICATORIA

Dedico este gran esfuerzo a Dios y a mi virgencita por haberme llenado de sabiduría para culminar con éxito mi trabajo de investigación, a mis padres, hermanas/os y sobrinos por todo el apoyo que me han brindado y llenado mi vida de alegría y agradezco a cada una de las personas que confiaron en mí y me brindaron todo su apoyo para el desarrollo de mi trabajo.

Lina M. Rodríguez.

AGRADECIMIENTOS

A Dios sobre todas las cosas por guiarme, bendecirme e iluminarme siempre en todo mi camino y permitirme obtener un nuevo triunfo profesional.

A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, por recibirme en el laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular de la Facultad de Química, que está dirigido por el Dr. Joaquín Palacios Alquisira quien me guió y facilitó la realización del trabajo tanto experimental como los cálculos teóricos que se reportan y discuten en esta Tesis.

A los maestros del laboratorio de química orgánica, UNAM, doctor Carlos Rius y la maestra Yolanda González por facilitarme el equipo de microondas y toda su colaboración para el desarrollo del proyecto.

A mis docentes directores, Dr. Efren de Jesús Muñoz y cada uno que me transmitieron sus conocimientos, por su apoyo, tiempo, sus observaciones y recomendaciones para el desarrollo de este trabajo de investigación, que Dios los colme de muchas bendiciones.

A COLCIENCIAS y la Gobernación de Boyacá por el crédito educativo condonable otorgado bajo la convocatoria 733 del 2015.

Lina M. Rodríguez.

RESUMEN

El almidón es un polímero de origen natural con propiedades fisicoquímicas únicas y sin embargo, algunas propiedades estructurales claves del almidón que pueden modificarse para satisfacer requisitos específicos. El paso del almidón a nanoalmidón y posterior modificación química proporciona una variedad de beneficios como mayor estabilidad térmica y menor biodegradabilidad. La preparación de nano partículas de almidón de papa (NPA) se realizó mediante métodos combinados de hidrolisis ácida y sonicación, posteriormente a las NPA se le realizaron dos modificaciones, un copolímero de nanopartículas de almidón de papa injertado con poliacrilamida mediante radicales libres, usando persulfato de potasio (PSP), como iniciador y carboximetil nanoalmidón de papa usando hidróxido de potasio como agente de activación y ácido monocloroacético como agente esterificante, las dos preparaciones se realizaron mediante irradiación de microondas. El tamaño de real de las nanopartículas no logro ser determinado por SEM, debido a que presentaba aglomeraciones, las NPA obtenidas fueron amorfas, lo que indico que el ultrasonido afecto las zonas cristalinas del almidón. La confirmación de la modificación de las nanopartículas de almidón de papa se observó mediante la presencia de nuevas bandas en el espectro infrarrojo (FTIR), para el copolímero en 3191 y 1649 cm^{-1} , la presencia del grupo N-H y C=O respectivamente, y para el carboximetil nanoalmidón la presencia del grupo carbonilo en 1595 y 1406 cm^{-1} . Finalmente se tomo el copolímero injertado NPA-i-PAM (MCI-2) y carboximetil nanoalmidón de papa (CMNPA), preparados anteriormente y se añadieron a un lodo bentonita base agua (8%), donde se observó un aumento en la viscosidad y disminuyo la perdida de filtrado en un 45 y 32 % respectivamente, lo que indicaron que estos productos podrán ser utilizados como aditivos en los lodos de perforación como agentes viscosificantes y reductores de filtrado.

ABSTRACT

Starch is a naturally occurring polymer with unique physicochemical properties and yet some key structural properties of starch that can be modified to meet specific requirements. The transition from starch to nano-starch and subsequent chemical modification provides a variety of benefits such as greater thermal stability and lower biodegradability. The preparation of potato starch nanoparticles (NPA) were prepared with combined methods of acid hydrolysis and sonication, after the NPA was made two modifications, a copolymer of potato starch nanoparticles grafted with polyacrylamide by free radicals, using persulfate of potassium (PSP), as initiator and carboxymethyl nano-starch of potato using potassium hydroxide as the activating agent and monochloroacetic acid as the esterifying agent, the two preparations were carried out by microwave irradiation. The true size of the nanoparticles could not be determined by SEM, because it presented agglomerations, the NPA obtained were amorphous, which indicated that the ultrasound affected the crystalline zones of the starch. The confirmation of the modification of the potato starch nanoparticles was observed by the presence of new bands in the infrared spectrum (FTIR), for the copolymer in 3191 and 1649 cm^{-1} , the presence of the NH group and C = O respectively, and for the carboxymethyl nano-starch the presence of the carbonyl group at 1595 and 1406 cm^{-1} . Finally, the grafted copolymer NPA-i-PAM (MCI-2) and carboxymethyl nano-starch potato (CMNPA), prepared above, were added and added to a water-based bentonite mud (8%), where an increase in viscosity was observed and decreased filtrate loss by 45 and 32% respectively, which indicated that these products could be used as additives in drilling muds as viscosifying and filtering reducing agents.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
INDICE DE CONTENIDO	3
INDICE DE FIGURAS	5
INDICE DE TABLAS	7
ABREVIATURAS.....	8
1. NTRODUCCIÓN	9
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
1.2. JUSTIFICACIÓN	10
2. MARCO CONCEPTUAL	11
2.1. Papa (Solanum tuberosum)	11
2.2. Modificación del almidón	13
2.3. Lodos de perforación	15
2.3.1. Lodos base agua:	16
3. ESTADO DEL ARTE	20
4. OBJETIVOS	30
4.1. OBJETIVO GENERAL.....	30
4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	30
5. EXPERIMENTAL.....	31
5.1. MUESTRAS Y REACTIVOS	31
5.2. METODOLOGÍA - PROCEDIMIENTO	31
5.2.1. Extracción del almidón de la papa:	31
5.2.2. Obtención de nano partículas de almidón.	32
5.3. MODIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS	32
5.3.1. Preparación por microondas de nano partículas de almidón injertado con poliacrilamida (NPA-i-PAM), utilizando persulfato de potasio como iniciador.	33
5.3.2. Preparación asistida por microondas de carboximetil nanoalmidón (CMNPA)	33
5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.....	34

5.4.1.	Microscopia Óptica.....	34
5.4.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	34
5.4.3.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	35
5.4.4.	Estudio de difracción de rayos X (DRX).....	35
5.4.5.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
5.5.	EVALUACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LOS LODOS DE PERFORACIÓN.....	35
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
6.1.	Extracción del almidón	37
6.2.	PREPARACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	37
6.2.1.	Tratamiento de ultrasonido	38
6.2.2.	Tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y ultrasonido.	40
6.3.	MODIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ALMIDÓN.....	46
6.3.1.	Preparación asistida por microondas de nanopartículas de almidón injertado con poliacrilamida (NPA-i-PAM), utilizando persulfato de potasio (PSP) como iniciador.....	47
6.3.1.1.	Efecto de la concentración de monómero.....	48
6.3.1.2.	Efecto de la concentración de iniciador $K_2S_2O_8$ (PSP).....	50
6.3.1.3.	Efecto de la variación del tiempo.....	51
6.3.2.	Preparación asistida por microondas de carboximetil almidón (CMNPA).....	56
6.4.	Cálculos para determinar la conversión del monómero, grado de polimerización y número de sitios creados en las nanopartículas de almidón, en la reacción de copolimerización.....	61
6.5	EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS EN LOS LODOS DE PERFORACIÓN.	64
	CONCLUSIONES	68
	RECOMENDACIONES.....	69
	REFERENCIAS.....	70
	Anexos	75

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Planta de papa.....	11
Figura 2. Constituyentes del Almidón: a) La amilosa, b) amilopectina.	12
Figura 3. Reacción de carboximetilación.....	15
Figura 4. Reacción de copolimerización.....	15
Figura 7. Cambio en el tamaño medio de diámetro de partícula con respecto a la concentración de solución de almidón a $8 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 75 min 80% de potencia.	40
Figura 8. Solución de almidón (15%) en ácido sulfúrico 3,16 M, antes (a) y después (b) de los 30 minutos de tratamiento de sonicación.	41
Figura 9. Micrografías de SEM (a) almidón de papa (500x) y (b) nanopartículas de almidón (100x).	42
Figura 10. Espectros infrarrojos de (a) Almidón nativo y (b) NPA preparadas por tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación.	43
Figura 11. Difractogramas de rayos X de (a) Almidón y (b) NPA preparadas por tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación.	44
Figura 12. Termogramas TGA de (a) Almidón y (b) NPA preparadas por tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación.	46
Figura 13. Reacción de injerto de las nanopartículas de almidón con acrilamida para generar un copolímero injertado de NPA-i-PAM.	47
Figura 14. Representación esquemática para la preparación asistida por microondas de NPA-i-PAM.	48
Figura 15. % Injerto y % Eficiencia en función de concentración de monómero a 0.025 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.1 g de NPA, potencia 3 W, Tiempo de exposición 3 min.	49
Figura 16. % Injerto y % Eficiencia en función de concentración de iniciador a 0.3 g de acrilamida, 0.1 g de NPA, potencia 3 W, Tiempo de exposición 3 min.	50
Figura 17. % Injerto y % Eficiencia en función de tiempo de reacción a 0.3 g de acrilamida, 0.1 g de NPA, 0.025 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y potencia 3 W.	51
Figura 18. Espectros infrarrojos del (a) NPA y (b) copolímero NPA-i-PAM (MCI-2).	52
Figura 19. Micrografías de SEM de (a) NPA y (b) copolímero NPA-i-PAM (MCI-2).	54

Figura 20. Difractogramas de rayos X de (a) NPA y (b) copolimero NPA-i-PAM (MCI-2).	54
Figura 21. Termogramas TGA de (a) NPA y (b) copolimero NPA-i-PAM (MCI-2).....	55
Figura 22. Reacción de carboximetilación de nanopartículas de almidón.....	57
Figura 23. Etapas de la reacción de carboximetilación.....	57
Figura 24. Espectros infrarrojos del (a) NPA y (b) copolimero CMNPA	58
Figura 25. Micrografías de SEM de (a) NPA y (b) CMNPA.	59
Figura 26. Difractogramas de rayos X de (a) NPA y (b) CMNPA.....	59
Figura 27. Termogramas TGA de (a) NPA y (b) carboximetil nanoalmidón CMNPA.....	60
Figura 28. Lodos preparados bentonita (A), bentonita + NPA-i-PAM (B), Bentonita +CMNPA (C), bentonita + NPA (D), bentonita +almidón (E).....	65
Figura 29. Pérdida de filtrado de los lodos.	66
Figura 30. Filtrado de los lodos preparados bentonita (A), bentonita + NPA-i-PAM (B), Bentonita +CMNPA (C), bentonita + NPA (D), bentonita +almidón (E).	66
Figura 31. Retortas o cake de los lodos preparados bentonita (A), bentonita + NPA-i-PAM (B), Bentonita +CMNPA (C), bentonita + NPA (D), bentonita +almidón (E).....	67
Figura 32. Lodo bentonita (8%) + 0,5 g NPA-i-PAM, pH > 11	67

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contenido de materia seca total y almidón en algunas variedades de papa.....	11
Tabla 2. Componentes de un lodo base agua.	16
Tabla 3. Composición de los lodos	36
Tabla 4. Señales del difractograma del almidón y NPA.	44
Tabla 5. Temperatura de descomposición térmica del almidón y NPA.....	46
Tabla 6. % Injerto, % Eficiencia del copolimero y condiciones de reacción usadas para la preparación de NPA-i- PAM a 50°C., 0,1 g NPA.	49
Tabla 7. Asignación de bandas de las NPA y NPA-i-PAM en el espectro FT-IR.....	53
Tabla 8. Temperatura de descomposición térmica de las NPA y copolimero NPA-i-PAM	56
Tabla 9. Asignación de bandas de las NPA y CMNPA en el espectro FT-IR.....	58
Tabla 10. Temperatura de descomposición térmica de las NPA y copolimero CMNPA....	61
Tabla 11. Condiciones experimentales para la preparación y propiedades de los copolímeros de poliacrilamida injertada en las nanopartículas de almidón (NPA-i-PAM)	63
Tabla 12. Propiedades reológicas y filtrado de los lodos preparado, a Temperatura ambiente (20°C).....	65

ABREVIATURAS

NPA-i-PAM: Injerto de nanopartículas de almidón con poliacrilamida

CMNPA: carboximetil nanoalmidón

CMA: carboximetil almidón

FP: fluido de perforación

CMC: carboximetil celulosa

NCC: nanocristales de celulosa

NPA: nanopartículas de almidón

NP: nanopartículas

NPC: nanopartículas de celulosa

CMF: celulosa micro fibrilada

BT: bentonita

UAG: unidades de anhidroglucosa

PAM: poliacrilamida

AM: acrilamida

NAC: nitrato de amonio cerico

PSP: persulfato de potasio

GP: grado de polimerización

FT-IR: Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier

DRX: difracción de rayos X

TGA: Análisis termogravimétrico

SEM: microscopia electrónica de barrido

VP: viscosidad plástica

VA: Viscosidad aparente

PC: punto de cedencia

EG: fuerza gel

1. NTRODUCCIÓN

Desde el establecimiento de la industria petrolera a nivel mundial, esta ha sido considerada como una de las industrias que más genera contaminación al medio ambiente, debido en gran parte al alto impacto que genera la utilización de aditivos químicos como la poliacrilamida en el diseño de un lodo de perforación, el cual es de vital importancia puesto que cumple con funciones específicas que facilitan el avance de la perforación, minimizando problemas de estabilidad del hueco y problemas operacionales, tales como enfriar y lubricar la sarta de perforación y remover recortes, para esto es de gran importancia optimizar sus propiedades de densidad, viscosidad y filtrado.

Teniendo en cuenta lo anterior, la comunidad científica busca desarrollar y evaluar nuevos aditivos que sean biodegradables, de tal modo que se pueda reducir la contaminación y el impacto ambiental generado por el uso de aditivos químicos, debido a que con el tiempo el lodo de perforación se convierte en un desecho y debe ser eliminado en conformidad con los reglamentos ambientales locales.

En este contexto, el propósito de este proyecto es preparar nano partículas de almidón y modificarlas por medio del injertando poliacrilamida (NPA-i-PAM) y carboximetilación con ácido monocloraacético (CMNPA), por irradiación con microondas y evaluar su uso posible uso como aditivo en los lodos de perforación. De este modo se pretende ampliar el uso de la nanotecnología que se ha venido difundiendo recientemente en la industria del petróleo puesto que los tamaños de las nanopartículas entre 1 y 100 nm, proporcionan una alta relación de área superficial / volumen que favorecen los fenómenos de transferencia de masa y energía, y pueden mitigar los problemas asociados a la perforación. Además, desde el punto de vista energético, la obtención de los productos mediante la técnica de radiación por microondas permitirá reducir el tiempo de reacción en comparación con métodos convencionales.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

¿Las metodologías y condiciones seleccionadas serán las óptimas para obtener las nanopartículas de papa (*Solanum tuberosum*), variedad pastusa y nanopartículas modificadas que mejoren las propiedades de los lodos de perforación, en cuanto a viscosidad, y reducir la pérdida de filtrado?

1.2. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad en la industria petrolera, en la formulación de lodos de perforación se busca disminuir costos y preservar el medio ambiente. El uso de un nuevo producto de origen natural, a partir de la papa que se considera de amplia producción en el departamento de Boyacá, puede contribuir tanto a la diversificación de este producto como al desarrollo tecnológico asociado a procesos de nanotecnología.

Teniendo en cuenta que, en un programa de perforación de petróleo, los lodos constituyen un factor concluyente que puede fácilmente generar un mejoramiento en el desarrollo técnico de la actividad; puesto que al optimizar sus propiedades se puede obtener un mejor rendimiento, en este proyecto se plantea, por consiguiente, la posibilidad del uso del almidón modificado de papa como aditivo para lodos de perforación menos costoso que los convencionales, con lo cual se beneficiaría principalmente a las empresas prestadoras de servicios de perforación, ya que pueden redirigir el excedente de presupuesto a desarrollar nuevas tecnologías o nuevos productos que realimentan el proceso, permitiendo así estabilidad económica frente al escenario financiero. Otro beneficio sería a los cultivadores de papa de Boyacá puesto que muchas veces pierden sus cosechas por sobreproducción. También se espera generar un beneficio medio ambiental al aprovechar su característica de biodegradabilidad.

2. MARCO CONCEPTUAL

2.1. Papa (*Solanum tuberosum*)

El tubérculo de la papa es un tallo subterráneo modificado para el almacenamiento de almidón como se observa en la Figura 1. La parte exterior del tubérculo se denomina periderma; en seguida, una franja estrecha difícilmente visible que es la corteza, ambas secciones forman la cáscara. El espacio entre la médula y la corteza, se encuentra relleno de un tejido conocido como parénquima vascular de almacenamiento, dicho tejido está separado en dos porciones por el anillo vascular. El tubérculo está constituido por aproximadamente 2% de cáscara, 75% a 85% de parénquima vascular de almacenamiento y de 14% a 20% de médula[1].

El tubérculo de la papa es un producto con alto contenido de humedad, aprox. 70%-75%. Los carbohidratos de la papa incluyen el almidón, la celulosa, la glucosa y la sacarosa, pero específicamente, los polisacáridos que constituyen el almidón son la amilosa y la amilopectina en la proporción de 1:3[1]. El contenido de almidón de la papa es bastante variable y depende de las variedades tal como se aprecia en la Tabla 1.



Figura 1. Planta de papa.

Tabla 1. Contenido de materia seca total y almidón en algunas variedades de papa

VARIEDAD	MATERIA SECA %	ALMIDÓN %
Tocana	20.30	14.22
Argentina	21.24	15.09
Tuquerreña	21.49	15.29
Parda pastusa	22.90	16.41
Capiro R-12	17.82	11.93
Purace	18.67	12.66

Fuente. (Prada, 2012)

El almidón se encuentra en los tejidos de las plantas tales como hojas, tallos, semillas, raíces y tubérculos, constituyente de diversos productos naturales tales como, trigo, yuca, maíz y papa. Su usos no alimentarios inicio desde el antiguo Egipto donde lo usaban como aditivo en la fabricación de papiros y textiles [2][3]. El almidón es un biopolímero renovable, que

se halla entre los más abundantes y económicos, el cual está compuesto por un complejo homopolímero de α -D-glucosa, constituido por amilopectina y amilosa (Figura 2). La amilosa es un polímero lineal unido por enlaces α -(1,4) y la amilopectina presenta alta ramificación, unido por enlaces α -(1,4) y α -(1,6). La cristalinidad del gránulo de almidón ha sido atribuida directamente a la amilopectina. Análisis de difracción de rayos-X a bajo ángulo muestra que el gránulo del almidón está formado de regiones amorfas y regiones cristalinas. La parte amorfa del gránulo del almidón está formada esencialmente por la amilosa, mientras que la región cristalina está formada por cúmulos paralelos de cadenas cortas (50-60Å) en la amilopectina, la cual así mismo, presenta regiones amorfas y regiones altamente cristalinas. Las regiones amorfas están asociadas a los puntos ramales de la amilopectina mientras que la región cristalina se debe a los planos formados por los cúmulos y las cadenas lineales de la amilosa en la molécula de la amilopectina[4]. Además de estos dos componentes, el almidón también contiene, agua, lípidos, proteínas y minerales; los cuales varían su concentración dependiendo del vegetal del que se obtiene [5]. El almidón presenta una morfología granular, donde el tamaño de los gránulos puede variar desde 5-200 μm [6]. La forma y estructura de los granos depende de la fuente de obtención.

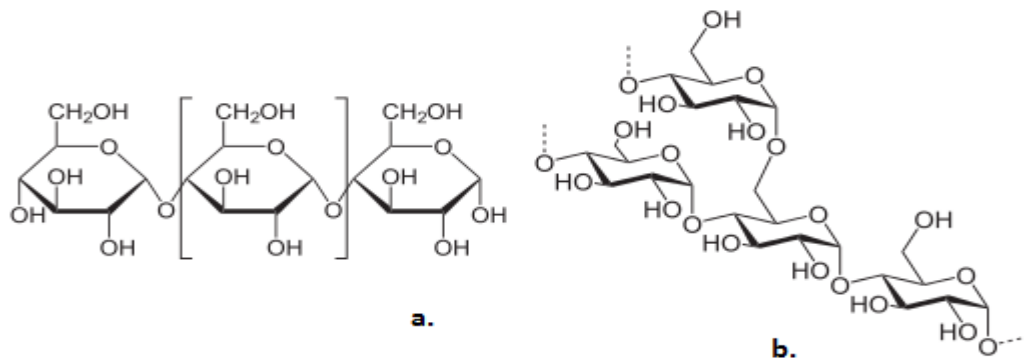


Figura 2. Constituyentes del Almidón: a) La amilosa, b) amilopectina.

Según Fedepapa y el consejo nacional de papa, Boyacá es el segundo departamento con mayor producción de papa en Colombia representando el 27% de la producción nacional, Boyacá tiene una producción de 673.200 Ton con un rendimiento de 20 Ton/Ha, las

principales variedades son: Pastusa Suprema, Superior, Diacol Capiro, Parda Pastusa, Tuquerreña, Criolla, donde el 95% de la producción se destina para el consumo en fresco y solo el 3% para la industria.

2.2. Modificación del almidón

El uso de almidón nativo en muchas aplicaciones industriales presenta algunos inconvenientes tales como baja solubilidad en agua, fácil descomposición térmica, alta retrogradación o de baja resistencia a la tensión de cizallamiento. Para evitar estas limitaciones y obtener propiedades específicas, el almidón nativo puede ser modificado química, física o enzimáticamente.

Las nanopartículas, se obtienen a partir de la ruptura de los gránulos de almidón utilizando diferentes métodos como: hidrólisis ácida (HCl , H_2SO_4) o enzimática; o bien por tratamientos físicos como ultrasonido, agitación mecánica, extrusión reactiva o micro fluidización. Así mismo, se han reportado métodos basados en la regeneración de moléculas a partir de una solución de almidón, llamada nano precipitación, que incluye técnicas como micro emulsión y entrecruzamiento.[7]

La hidrólisis ácida es, factiblemente, el método más común y optimizado para producir nanocristales o nano partículas de almidón. El tratamiento ácido disuelve las regiones de bajo orden lateral para revelar la estructura laminar concéntrica de los gránulos de almidón. Por este método, los residuos altamente cristalinos insolubles en agua pueden ser convertidos en suspensiones estables por una acción de cizallamiento mecánica vigorosa posterior. La hidrólisis ácida se ha conocido durante muchos años para modificar el almidón y sus propiedades[8].

La modificación química del almidón implica la reacción de los grupos hidroxilo en las unidades de anhidroglucosa y éstos luego son utilizados para producir los derivados de almidón basados en carboximetilación (Figura 3), la oxidación, injertación (Figura 4),

hidroxipropilación y reticulación [5]-[9][11]. Cabe destacar que esto se hace con el fin de alterar las propiedades fisicoquímicas, pero manteniendo la biodegradabilidad.

Entre estos derivados de almidón, carboximetil almidón (CMA) ha atraído mucha atención en la investigación y la industria. Los almidones de carboximetilo son generalmente sintetizadas por la reacción de almidón con ácido monocloroacético o su sal de sodio después de la activación del polímero con NaOH o KOH acuoso en suspensión en un disolvente orgánico acuoso, en la mayoría de los casos un alcohol.

El injerto de monómeros de vinilo en polisacáridos (almidón), da como resultado productos con mejores propiedades, para aplicaciones industriales, para el injerto con almidón se ha estudiado una variedad de monómeros, por ejemplo, con acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y ácido acrílico. El injerto de poliacrilamida almidón, es un nuevo copolímero de acrilamida soluble en agua basado en aplicaciones interesantes. En general, el homopolímero y copolímeros a base de acrilamida se utilizan en numerosas áreas, tales como las industrias del petróleo y del papel, en la protección del medio ambiente y como biomateriales, debido a que van a ser productos biodegradables[10]. El proceso de síntesis de copolímero de injerto comienza con un polímero (polisacárido) donde se utiliza un agente externo para crear sitios de radicales libres sobre este polímero preformado. El agente debe ser lo suficientemente eficaz como para crear los sitios de radicales libres requeridos, al mismo tiempo no debe ser demasiado drástico para romper la integridad estructural de la cadena de polímero. Una vez que los sitios de radicales libres se forman en el esqueleto del polímero, el monómero (vinilo) puede agregarse a través de la etapa de propagación de la cadena, dando lugar a la formación de cadenas injertadas. Los diversos métodos de síntesis de copolímero de injerto difieren realmente en las formas de generación de los sitios de radicales libres en este polímero preformado. La técnica más contemporánea en la síntesis de copolímero de injerto implica el uso de iniciadores como persulfato de potasio, de amonio y nitrato cerico y radiación de microondas para iniciar las reacciones de injerto[11].

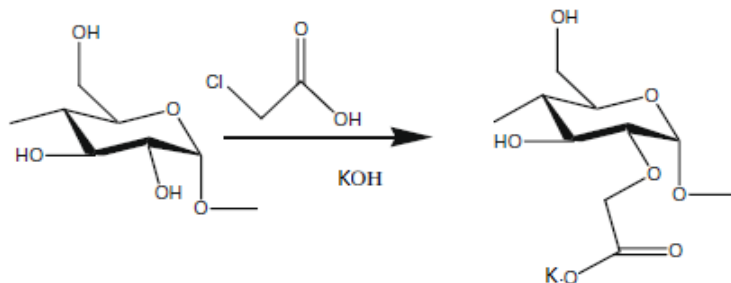


Figura 3. Reacción de carboximetilación

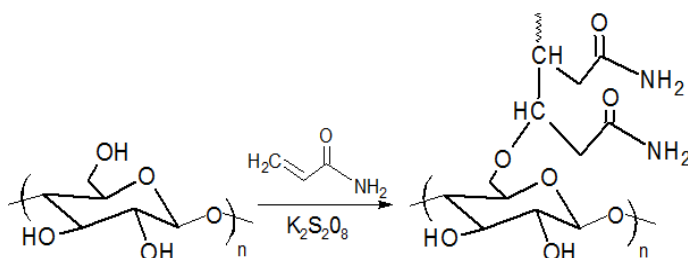


Figura 4. Reacción de copolimerización

2.3. Lodos de perforación

Se denomina lodo de perforación o simplemente lodo a un fluido de perforación que es fundamentalmente líquido que circulan en pozos de petróleo y gas para limpiar y acondicionar el hoyo, lubricar la broca y equilibrar la presión de formación, además de utilizarse como medio de transporte para los cortes a la superficie.

Un lodo ideal es aquel que, a baja velocidad, tiene una alta viscosidad para que pueda cumplir la función de suspender y transportar los ripios, además de que sea el más económico en la perspectiva total de seguridad, costos de perforación y, eventualmente, costos de producción [12][13].

En general los fluidos de perforación pueden dividirse en tres categorías dependiendo de la fase continua que lo conforman. Estos son lodo base agua, lodo base aceite y fluidos neumáticos.

2.3.1. Lodos base agua:

Son aquellos que tienen como fase continua agua dulce o salada, en el cual ciertos materiales se disuelven y otros quedan en suspensión. Por lo general la fase dispersa es bentonita o atapulgita. Estos lodos son los más usados en la industria por ser los más simples, menos costosos y disminuir el impacto ambiental. [12]. Sus componentes se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Componentes de un lodo base agua.

Componente	Función
Agua	Es la sustancia más importante involucrada en los fluidos. En todos los tiempos de la perforación es el componente que se va a encontrar en mayor cantidad. Esta agua puede ser añadida al lodo en superficie o también puede ser agua proveniente de la formación.
Densificantes	Cualquier sustancia que sea más densa que el agua y que no afecte otras propiedades del lodo, puede ser utilizada como agente densificante. Los productos más usados en la industria petrolera son la barita y el carbonato de calcio.
Viscosificantes	Son los productos que dan al fluido de perforación las propiedades reológicas. Estas propiedades podrían mejorar con otros aditivos para asegurar una solución de fluido ingenieril para cada caso único de perforación. Para lograr una buena capacidad de limpieza y de suspensión de los sólidos en el espacio anular durante los periodos que no hay circulación, se requiere de una viscosidad efectiva adecuada. Ejemplo, bentonita y polímeros (CMC, goma xántica).
Controlador de filtrado	Aditivos poliméricos y no poliméricos que sirven como agentes de control de filtración, reduciendo la tasa de filtración, el volumen de filtración, el grosor y la permeabilidad de la pared de filtrado. Disminuyendo la tasa de filtración se puede reducir efectivamente la

	reacción de la formación que se encuentra alrededor del pozo, contribuyendo así a la estabilidad del pozo y controlando su geometría. Ejemplos, bentonita, polímeros modificados.
Dispersantes	Son aquellos aditivos usados en lodos de perforación cuya principal función es reducir la viscosidad y resistencia al gel. En lodos de agua dulce se usan como dispersantes los fosfatos inorgánicos complejos (polifosfatos) y los adelgazantes orgánicos tales como taninos, lignitos y lignosulfonatos. Estos últimos se usan en compañía del hidróxido de sodio para lograr mayor efectividad.
Surfactantes	Materiales que tienden a concentrarse en la interfase. Se emplea en lodos para controlar el grado de emulsificación, adición, dispersión, tensión en la interfase, espuma, los efectos antiespumantes, humectación.
Controladores de pH	El principal agente controlador de pH usado en lodos de perforación base agua, es el hidróxido de sodio o soda caustica. La cantidad de soda caustica necesaria para el control del pH depende de la influencia de varios factores: pH del lodo antes de hacer las adiciones de soda caustica, cantidad y tipo de aditivos incorporados al sistema de lodo, tipo y cantidad de las formaciones perforadas, cantidad y calidad de las adiciones de agua, contaminantes presentes, etc.

Propiedades del lodo y su medición[12][14]: Un lodo de perforación debe tener las propiedades y los componentes adecuados para llevar a cabo un correcto funcionamiento. Las propiedades se describen a continuación:

Densidad: Define la capacidad del lodo de ejercer una contrapresión en las paredes del pozo, controlando de este modo las presiones citostáticas e hidrostática existente en las formaciones perforadas. Se determina pesando en una balanza un volumen conocido de lodo. La escala de la balanza (Baroid) determina directamente el valor de la densidad del lodo, esta

puede ser expresada en lb/gal, lb/ft³, lb/bbl, peso específico, o gradiente de presión (psi / ft).

Viscosidad: Es la resistencia o fricción interna de un fluido a circular cuando es forzado a fluir. La viscosidad define la capacidad del lodo de lograr una buena limpieza de perforación, de mantener en suspensión y desalojar los detritus y de facilitar su decantación en las balsas o tamices vibrantes. Es la resultante de las fuerzas mecánicas o de rozamiento y se debe a presencia de sólidos.

- **Viscosidad aparente:** Es la viscosidad que un fluido parece tener en un instrumento dado y a una tasa definida de corte. Es una función de la viscosidad plástica y del punto de cedencia. Se toma como punto de comparación para determinar la eficiencia de un proceso de optimización de un fluido de perforación. Se da en unidades de centipoises. Tal como se determina con el viscosímetro Fann, es igual a la mitad de la lectura a 600 RPM.
- **Viscosidad plástica:** Es la medida de la resistencia interna al flujo debido a la interacción de los sólidos en el fluido. Se atribuye a la cantidad, tipo y tamaño de los sólidos presentes en un fluido dado, se expresa en centipoises. Cuando se emplea el viscosímetro de Fann, la viscosidad plástica se determina sustrayendo la lectura a 300 RPM de la lectura a 600 RPM.

-

Punto de cedencia (Yield Point): Es una medida de las fuerzas electroquímicas o de atracción en un fluido que resultan de las cargas negativas y positivas ubicadas en o cerca de las superficies de las partículas medidas bajo las condiciones de flujo. Por lo tanto, el punto de cedencia es una medida cuantitativa de la resistencia al flujo causadas por estas mismas fuerzas.

El punto de cedencia es medido en el viscosímetro Fann y es el resultado de la diferencia entre las lecturas a un esfuerzo de corte de 300 RPM y la viscosidad plástica, expresando su valor en lb / 100 ft².

Fuerza gel: Primero se debe mencionar que la tixotropía es la propiedad que tienen los lodos

de perforación de pasar de gel a sólido y mediante agitación recupere sus propiedades. Gracias a esta propiedad, independiente de la densidad, los lodos colaboran en el mantenimiento de las paredes de la perforación.

La fuerza gel es la medida de las fuerzas de atracción que poseen los lodos en condiciones estáticas; en consecuencia, es una medida de las propiedades tixotrópicas de los lodos de perforación.

Para mantener una medida de tixotropía presente en un lodo se toman dos lecturas en el viscosímetro Fann a una tasa de corte de 3 RPM, la primera con 10 segundos de reposo del lodo (Gel inicial) y la segunda con 10 minutos de reposo (Gel final).

Filtración y control de filtrado: La filtración se refiere a la acción mediante la cual la presión diferencial hace entrar a la fase líquida del lodo de perforación dentro de una formación permeable.

El objetivo de un control adecuado de las pérdidas de filtrado es formar una torta lisa, delgada y resistente en forma rápida sobre la superficie de las formaciones permeables e impedir una excesiva pérdida de filtrado.

pH: Son las condiciones de equilibrio químico de un lodo que marcan la estabilidad de sus características. Una variación sustancial del pH debida por ejemplo a la perforación de formaciones evaporitas, salinas, calcáreas u horizontes acuíferos cargados de sales, puede provocar la floculación del lodo, produciéndose posteriormente la sedimentación de las partículas unidas, debido a que los cambios de pH actúan desestabilizando el lodo.

La estabilidad de la suspensión de bentonita en un lodo de perforación es esencial para que cumpla su función como tal, por lo que será necesario realizar un continuo control del pH. Además, un lodo bentónico es estable cuando su pH está comprendido entre 7,0 y 9,5 aproximadamente, precipitando por fuera de este intervalo.

3. ESTADO DEL ARTE

Durante los últimos años, el almidón ha sido usado como materia prima para el desarrollo de aditivos poliméricos en el campo de la industria petrolera. Hoy en día numerosos derivados modificados han sido preparados y estudiados para aplicaciones en esta área estando algunos disponibles comercialmente. La estructura y reactividad única del almidón abre la posibilidad para la síntesis de varios derivados basados en esta biomacromolécula. Los almidones modificados resultantes han sido usados principalmente como agente de control de filtrado, un importante aditivo en lodos de perforación[15][16][17][18][19]. En años recientes, el desarrollo y síntesis de nuevos tipos de derivados de almidones incluyendo, aniónicos, catiónicos y copolímeros entrecruzados anfotéricos, se han vuelto un área activa de búsqueda. Esto es debido, en parte, a su aplicación como supresores de hidratación de arcilla, control de pérdida de filtrado, en la modificación de la reología, en la estabilización de esquistos, en la mejora de la recuperación del petróleo, reducción de la resistencia y en si como aditivos multifuncionales en fluidos de perforación. Los almidones pre gelatinizados, almidones eterificados, y almidones injertados, han sido ampliamente utilizados en este campo [20].

El uso de la nanotecnología se ha venido difundiendo recientemente en la industria del petróleo y gas debido a que los tamaños de las nanopartículas entre 1 y 100 nm, proporcionan una alta relación de área superficial / volumen que favorecen los fenómenos de transferencia de masa y energía, y pueden mitigar los problemas asociados a la perforación. Los fluidos de perforación (FP) presentaron un comportamiento reológico no newtoniano independiente del tiempo, al igual que los FP modificados con el uso de nanopartículas. La densidad (8.5 lb/gal) y el pH se mantuvieron constantes después de la adición de nanopartículas. Las nanopartículas de sílice funcionalizadas con carboximetilcelulosa (CMC) fueron las que mostraron los mejores resultados basados en las pérdidas de filtrado y en la reducción del espesor de la retorta. Los resultados obtenidos con CMC en sílice fueron los siguientes: reducciones en las pérdidas de filtrado y en la retorta de 23% y 70%, respectivamente. En los resultados también se observó que las nanopartículas de sílice no generan efectos

adversos sobre las propiedades del FP, tales como densidad, viscosidad y pH. Otra característica importante de las nanopartículas de sílice son los grupos silanol (SiOH) que actúan como centros de adsorción, lo que permite su funcionalización con CMC y favorece el desarrollo de sus propiedades viscosificantes en los FP[21].

Algunos autores han evaluado el uso de nanopartículas para mejorar el desempeño de los fluidos de perforación. Abdo et al. (2010), usaron nanopartículas como un aditivo en los fluidos de perforación, y modificaron la reología del fluido mediante el cambio de la composición, tipo o tamaño del aditivo. La capacidad de las nanopartículas para adaptarse a cualquier situación en particular puede disminuir el uso de otros aditivos costosos y mejorar la funcionalidad de los fluidos[22].

Hoelscher et al. (2012), basaron su estudio en el uso de nanopartículas en los fluidos de perforación para mejorar la permeabilidad y reducir la pérdida de agua. La investigación se enfocó en la formulación de un fluido de perforación base-agua menos reactivo y que a su vez mejorara la estabilidad del pozo mediante el uso de nanopartículas de sílice. En el estudio evaluaron el comportamiento de las nanopartículas al considerar seis sales comúnmente presentes en las formaciones (CaCl_2 , NaOH, KCl, Na_2CO_3 , KCO_3 , NaOH, cada una con pH 11) y diferentes tamaños de partícula. La pérdida de fluidos más baja se obtuvo con las nanopartículas con tamaño con 10-30 nm; adicional, el volumen de filtrado más bajo correspondió al tratamiento con partículas entre 20 y 70 nm, el cual reportó un volumen de 4 mL en comparación con un volumen de 50 mL reportado para los demás tratamientos[23].

Mohammad et al. (2012), experimentaron con nanopartículas (NP) comerciales (material nano estructurado y amorfo, Houston, Texas, (USA) con el fin de reducir las pérdidas de circulación del fluido de perforación. Las NP evaluadas en el FP con tamaños entre 20 y 40 nm, redujeron la pérdida de circulación en virtud de su capacidad para bloquear los pequeños poros y su capacidad para interactuar con las partículas de arcilla. Para esto prepararon dos tipos de fluidos, un fluido de perforación base aceite y un fluido de perforación base agua. La prueba usada para la valoración del filtrado fue la prueba API. Los resultados obtenidos

señalan una reducción de pérdida de fluidos de un 70% comparado con un 9% obtenido con materiales comerciales usados para pérdida de circulación. El espesor de la retorta no fue relevante en esta investigación, debido que los sistemas valorados presentaron valores similares. Sin embargo, los autores señalan que el valor óptimo del espesor de la retorta debe ser inferior a 1 mm para que pueda haber reducción de pérdidas de filtrado[24].

Javeri et al (2011), investigaron el uso de nanopartículas de sílice para la mitigación de problemas como pérdida de circulación y pega de tubería. Las nanopartículas de sílice utilizadas poseen una gravedad específica de 2.33 y un diámetro entre 40 y 130 nm. El objetivo propuesto en la investigación estuvo enfocado al uso del nanomaterial para disminuir el espesor de la retorta. Los resultados muestran una reducción de un 34% del espesor de la retorta, adicional a reducciones tanto en la viscosidad plástica como del punto de cedencia de 7% y 20%, respectivamente. Esto se presenta porque las nanopartículas permiten la formación continua de la retorta y un menor volumen de filtrado que ingresa en la formación; es decir, se tiene un espesor menor que en los casos típicos[25].

Otros autores como Sharma et al. (2012), han estudiado el efecto de las nanopartículas en lodos base agua para controlar el hinchamiento de las formaciones de lutita. El material seleccionado para este estudio fue nanosílice con un tamaño de 20 nm. La metodología de evaluación consistió en una prueba inicial de permeabilidad de la lutita, una evaluación de las nanopartículas como inhibidor físico, pruebas de las propiedades reológicas del lodo de perforación y finalmente, pruebas de mineralogía en la lutita estudiada. Se realizaron pruebas para evaluar la invasión de agua en las lutitas cuando entraban en contacto con fluidos de perforación con nanopartículas. La invasión de agua en la formación se redujo entre 10 y 100 veces. Los autores también señalan la reducción en los costos de perforación y los beneficios ambientales al usar fluidos de perforación con nanopartículas[26].

El interés en la obtención de materiales reforzados ha crecido debido a la contaminación ambiental que aumenta constantemente. Una forma de resolver este problema es usar materiales de fuentes renovables tales como el almidón, el quitosano, las fibras naturales, la

seda y la celulosa, para la fabricación de materiales que tengan buenas propiedades mecánicas y químicas al combinarse con materiales sintéticos.

Saboori et al. (2012), estudiaron el efecto de las nanopartículas de CMC de (1-100 nm) en el grosor de la retorta y la pérdida de circulación del fluido de perforación. Los fluidos de perforación fueron evaluados mediante la prueba de filtrado API, que hace uso del filtro prensa a baja presión y baja temperatura (BP-BT). Las nanopartículas poliméricas causan la formación de más partículas coloidales en comparación con los sólidos presentes en el fluido de perforación, y concluye que se presenta disminución del espesor de la retorta y reducción del volumen de filtrado del fluido de perforación en un 65% y 7%, respectivamente[27].

Recientemente Mei-Chun Li et al. (2016), estudiaron el comportamiento de nanopartículas de celulosa como modificadores de la reología y pérdida de fluido en lodos base agua de bentonita, y demostraron la efectividad de las nanopartículas de celulosa (NPC), incluyendo la celulosa microfibrilada (CMF) y los nanocristales de celulosa (NCC) para mejorar los rendimientos reológicos y de filtración de los fluidos de perforación a base agua de bentonita (BT). Los NCC se aislaron a partir de CMF mediante hidrólisis del ácido sulfúrico. En comparación con CMF, los NCC resultantes tuvieron dimensiones mucho menores, carga de superficie más negativa, mayor estabilidad en soluciones acuosas, viscosidad más baja y comportamiento de aclareo de corte menos evidente. Estas diferencias resultaron en las microestructuras distintivas entre CMF / BT- y NCC / Lodos base agua- BT-. Se creó una estructura "núcleo-cáscara" típica en NCC / lodo base agua-BT debido a las fuertes interacciones superficiales entre capas BT, NCC y moléculas de agua inmovilizadas. Sin embargo, una estructura similar no se formó en CMF / Lodos base agua- BT. Como resultado, los NCC / lodos base agua- BT tenían propiedades reológicas superiores, mayor estabilidad a la temperatura, menos volumen de pérdida de fluido y tortas de filtro más delgadas que BT y CMF / lodos base agua - BT. Además, la presencia de celulosa polianiónica (CPA) mejoró aún más las prestaciones reológicas y de filtración de NCC / Lodos de perforación- BT, lo que sugiere un efecto sinérgico entre CPA y NCC[28].

En cuanto a la preparación de las nano partículas de almidón tenemos que la hidrólisis ácida ha sido ampliamente utilizada para la preparación de nanopartículas de polisacáridos, debido a su simple y fácil control, pero hay algunos problemas asociados con este método que son que requiere mucho tiempo y el rendimiento o la recuperación son bajos, por este método principalmente se obtienen nanocristales debido a que las regiones cristalinas en gránulos de almidón son más resistentes al hidrólisis ácida que las regiones amorfas, y por lo tanto pueden aislarse restos cristalinos por la hidrólisis ácida suave, típicamente usando ácido clorhídrico o sulfúrico. Debido a que la hidrólisis ácida suave puede erosionar selectivamente las regiones amorfas, las nanopartículas de almidón en la solución de reacción tienen alta cristalinidad[29][30][31][32]. Algunos estudios han reportado la obtención de nanopartículas mediante métodos de nano precipitación, ultrasonido y tratamientos simultáneos de hidrolisis acida y ultrasonido[33], [34], [33]. Recientemente Sihem Bel Haaj et al. (2016) realizaron la obtención de nanopartículas(NP) y nanocristales (NC) mediante la técnica de ultrasonido e hidrolisis, Las NP resultaron ser completamente amorfos, ligeramente más pequeños y no tenían carga de superficie, mientras que los NC tenían la morfología esperada de tipo plaquetario con una carga superficial negativa introducida como resultado del uso de ácido sulfúrico en la etapa de hidrólisis ácida. El tamaño de partícula fue de 58nm para NC y 37 nm para NP [36].

La modificación química de polisacáridos es la vía más significativa de alterar las propiedades químicas de biopolímeros naturales empleándose de esta forma un recurso renovable en el contexto de desarrollo sostenible. En general, todas las reacciones químicas conocidas para la química de bajo peso molecular pueden ser llevadas a cabo para el almidón cambiando la funcionalidad del mismo. La química relacionada en la modificación de almidones involucra principalmente reacciones asociadas con los grupos hidroxilo del polímero, derivaciones vía éter o formación de éter, oxidación del grupo hidroxilo a carbonilo o grupo carboxílico, e hidrólisis de los enlaces glucosídicos son unos de los mecanismos de la modificación química [37].

La carboximetilación de los polisacáridos ha sido una conversión considerablemente estudiada debido a su sencillez y obtención de productos con propiedades prometedoras como polímero aniónico (solubilidad en agua, mayor estabilidad). Generalmente el polisacárido es activado con una solución alcalina de hidróxido de sodio o de potasio y convertido con ácido monocloroacético o su sal, obteniéndose el derivado carboximetil (CM) polisacárido [38].

La copolimerización injerto es otro método común para modificar las propiedades del polímero, así como del polímero natural cuando se emplean monómeros vinílicos o acrílicos, lo que se logra mediante una reacción que mejora las propiedades físicas o químicas de acuerdo a la naturaleza del monómero. Los métodos de copolimerización injerto por radicales libres son los más empleados. Por esta razón, varios sistemas han sido estudiados debido a que son relativamente simples [39].

En los últimos años una técnica se ha venido desarrollando para ayudar a la modificación de los polímeros, es la radiación de microondas, debido a que es una fuente eficiente de energía térmica, la cual proporciona un calentamiento rápido y uniforme, además se está convirtiendo en una técnica estándar en diversos campos de la síntesis química, incluyendo la modificación del almidón. La calefacción dieléctrica de microondas disipa el calor dentro del medio y eleva la energía de las moléculas rápidamente. Por consiguiente, bajo calentamiento dieléctrico de microondas, más moléculas se activan, y esto generalmente resulta en mayores velocidades y rendimiento de reacción. Comparando con los métodos tradicionales, la modificación del almidón usando la técnica "asistida por microondas" es un método que permite el ahorro de tiempo, alta eficiencia, bajo consumo de energía y menos contaminación [39][38]. Sin embargo, no son muchos los informes sobre la carboximetilación y la copolimerización injerto del almidón, asistida por microondas.

En la revisión realizada no se han encontrado reportes donde hayan utilizado el almidón en tamaño nanométrico para estos dos tipos de modificaciones químicas del almidón y su aplicación en la industria petrolera. A continuación, se presentan estudios realizados para la

modificación del almidón:

Jia Liu et al. (2012), estudiaron la preparación de carboximetil de almidón de papa asistida por microondas, donde obtuvieron un grado de sustitución (GS) de 0,32 a 45°C en 25 min utilizando medio acuoso en relación 0,15 de etanol / agua como disolvente a 200 W. La proporción molar de hidróxido sódico y ácido monocloroacético a unidad anhidroglucosa para DS óptima fue de 2,5 y 1,0, respectivamente[41].

Hao Zhang et al. (2015), sintetizaron carboximetil almidón de maíz (CMAM) utilizando el método asistido por microondas, con almidón de maíz nativo como materia prima, hidróxido de sodio como catalizador y ácido cloroacético como agente de eterificación. Al variar la cantidad de reactivo eterificante añadido, se obtuvieron CMAM con grados de sustitución (GS) que oscilaban entre 0,034 y 0,070. Se estudiaron sistemáticamente las características fisicoquímicas del CMAM, como hidratación, comportamiento reológico y propiedad de gelatinización, y los resultados indicaron que las propiedades antes mencionadas cambiaron significativamente. Las viscosidades intrínsecas y aparentes del CMAM disminuyeron, mientras que se mejoró la solubilidad, el poder de hinchamiento y la anti-retrogradación[42].

Bing Zhang et al. (2012), desarrollaron una nueva forma para la modificación química del almidón de papa con un método limpio, barato y seco. Se exponen los factores que influyen en la síntesis del CMAP, tales como la relación de hidróxido de sodio a unidad de anhidroglucosa, el volumen de etanol al 95% (v / v) y la influencia del tiempo de reacción. Todo ello con vistas a optimizar las condiciones de síntesis para un alto grado de sustitución. GS óptimo de 1,03 lo lograron después de 5,5 h en 112,5 ml de etanol al 95% (v / v) cuando nNaOH / nUAG fue de 2,2 a la temperatura de reacción de 60 ° C, por DRX observaron que la cristalinidad del almidón se redujo después de la carboximetilación[9].

Rachtanapun, P., et al. (2012), investigaron el efecto de las concentraciones de hidróxido de sodio (NaOH) sobre las propiedades del almidón de arroz carboximetilo (CMAR). El valor GS de CMAR aumentó con el aumento de las concentraciones de NaOH (10-40% p / v). Sin

embargo, cuando el nivel de concentración de NaOH alcanzó el 50%, el GS de la CMR disminuyó. La viscosidad del CMAR disminuyó con el aumento de concentraciones de NaOH[43].

Kunruedee Sangseethong, et, al. (2015), estudiaron la influencia de los parámetros de reacción en la carboximetilación de almidones de arroz con diferentes contenidos de amilosa. Los almidones de arroz con diferentes contenidos de amilosa mostraron diversos grados de susceptibilidad a las condiciones de reacción. El grado máximo de sustitución (GS) para los almidones de arroz se obtuvo bajo condiciones de reacción similares que implicaban un medio de reacción que consistía en isopropanol-agua en la relación de 90:10, una relación molar de NaOH: UAG a 1,5 y una temperatura de reacción y Tiempo de 40°C y 3 h. En estas condiciones, el GS para todos los almidones de arroz era similar; Sin embargo, cuando la reacción la realizaron en condiciones que usaban una concentración más baja de NaOH, se observó el efecto de los tipos de almidón en el GS. Los resultados pueden explicarse en términos de las características granulares / estructurales de los diferentes almidones de arroz, sus grados de hinchamiento granular influenciados por las condiciones de reacción y la accesibilidad de los reactivos eterificadores a las moléculas de almidón[44].

Xia Li, et al.,(2010),estudiaron el almidón aislado de una planta subutilizada de *Liliaceae* (*Fritillaria ussuriensis Maxim.*) el cual carboximetilaron e investigaron las influencias de los parámetros de reacción sobre el grado de sustitución (GS). La relación molar óptima de NaOH / UAG y MCA / UAG es de 2,43 y 1,03, respectivamente. Los valores más altos del GS obtenido cuando la carboximetilación se realizó a 60 ° C durante 2,5 h. La difracción de rayos X de ángulo amplio reveló que la cristalinidad se redujo significativamente después de la carboximetilación. La calorimetría de barrido diferencial (DSC) sugiere pérdida de cristalinidad después de la carboximetilación[45].

Otros estudios se han realizado sobre la síntesis de carboximetil almidones con diferentes tipos de almidones [46]–[49]. Algunos trabajos también se han llevado a cabo para evaluar los efectos de los parámetros de reacción en la carboximetilación de almidón tales como la

concentración de NaOH, cantidad de agente de eterificación, y el tipo de disolvente. Las propiedades de los almidones de carboximetilo son principalmente una baja temperatura de gelatinización y propiedades de hinchamiento y, solubilidad en agua fría que la mayoría de los almidones nativos interesantes. Estas propiedades se pueden caracterizar por el grado de sustitución (GS) o el número medio de grupos hidroxilo sustituidos por grupos carboximetilo [43]. La mayoría de los almidones de carboximetilo de maíz producidos en el comercio tienen un grado de sustitución (GS) menor a de 0,3 con una alta propiedad de poder de hinchamiento, excelente solubilidad a temperatura ambiente, baja viscosidad intrínseca y tendencia reducida a retrogradarse [50] y con el fin de evitar la gelatinización y mantener intacta la estructura granular, la reacción se realiza generalmente en un medio orgánico [51].

Con respecto a la copolimerización tenemos que Singh et al.,(2006) realizó al copolimerización de poliacrilamida en almidón de papa donde encontró que usando una concentración muy baja de persulfato de potasio (0,0025M) como iniciador, la acrilamida podría injertarse eficientemente en almidón bajo irradiación con microondas y para el injerto la atmosfera inerte en la de reacción no era necesaria. En condiciones óptimas, el injerto y la eficiencia observados fueron de 160% y 89%, respectivamente. La irradiación con microondas acelera de forma significativa la síntesis de poli (acrilamida) injertada con almidón. La misma cantidad de persulfato de potasio es incapaz de iniciar el injerto en un baño termostático hasta 90°C. Por lo tanto, las microondas se pueden aprovechar para minimizar el uso de productos químicos y el tiempo en las reacciones de injerto[10].

Singh, Nath, and Guha. (2011), estudiaron el injerto de acrilamida en almidón de frijol por medio del uso de microondas, donde encontró que el máximo porcentaje de injerto lo obtuvo utilizando 1 g de almidón pregelatinizado, 5 g de acrilamida y 0,25g de Nitrato cerico de amonio (iniciador), a una potencia de 600 W por 3.0 min de irradiación. También observaron que al incrementar la potencia del microondas puede aumentar la formación de radicales libres y así dar un mayor porcentaje de injerto. La naturaleza semicristalina del almidón nativo se modificó después del injerto que se demostró a partir del análisis de DRX, similarmente el copolímero injertado exhibió mayor estabilidad térmica después del injerto que se confirmó con el estudio TGA[52].

Mishra et al. (2011), estudiaron la copolimerización de acrilamida y almidón de Maíz, donde porcentajes mayores al 900% de injerto fue encontrado con el uso de 1 gramo de almidón, 5 g de acrilamida y 0.3g de iniciador (nitrato de amonio cerico) a 800 W. [53], En el estudio de Rani et al. (2012), prepararon el copolimero de cadenas de poliacrilamida (PAM) injertadas sobre la columna vertebral de goma ghatti, donde obtuvieron porcentajes de injerto menores a los del anterior estudio, empleando 1 g de almidón, 5 gramos de acrilamida y 0,4g de nitrato de amonio cerico (NAC) el porcentaje fue cercano al 800% [11]. En el trabajo de Kaity et al. (2013) solo obtuvieron el máximo injerto del 101% en la copolimerización de acrilamida en el esqueleto de goma de algarrobo, utilizando 1 gramos de goma, 10 g de acrilamida y 0.3 g de NAC[54], el tiempo de reacción estuvo en un intervalo de tiempo de 2-4 minutos para los anteriores estudios. Esta variación en el porcentaje de injerto puede ser debido al tipo de polisacárido y microondas utilizado. En estos estudios se puede ver que el método de síntesis asistida por microondas es rápido, altamente confiable, reproducible y produce un producto de alta calidad en comparación con el método convencional (que usa solo un iniciador químico de radicales libres para iniciar la reacción de injerto).

También se han realizados estudios donde se ha utilizado otros monómeros diferentes a la acrilamida, Abdulganiyu et al (2016), estudio la preparación y caracterización de almidón injertado con metacrilamida usando iniciador de persulfato de amonio, donde encontró un porcentaje de injerto de 351,60%, con condiciones de relación 1: 4 almidón: metacrilamida, 0,4 g persulfato de amonio a 90 ° C por 3 horas[55]. Otros autores han estudiado copolimerización injerto de metacrilato de β -hidroxietilo, acrilato de n-butilo, propileno sobre almidón de maíz por el método convencional y el método de irradiación de microondas donde han encontrado diversos grados de sustitución que mejoran las propiedades del polímero (almidón) [40][56][57][58].

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener nanopartículas de almidón de papa y modificarlas para su aplicación en lodos de perforación.

4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Preparar y caracterizar las nanopartículas a partir del almidón de papa.
- ❖ Modificar las nanopartículas de almidón por medio de injerto con acrilamida y carboximetilación con ácido monocloroacético, reacciones asistidas por microondas.
- ❖ Caracterizar el copolimero injertado y carboximetilado mediante técnicas de FITR, SEM, DRX, y TGA
- ❖ Evaluar el funcionamiento de las nanopartículas modificadas como aditivo viscosificante y controlador de filtrado en lodos de perforación.

5. EXPERIMENTAL

5.1. MUESTRAS Y REACTIVOS

Se utilizó papa (*S. Tuberosum*) variedad pastusa adquirida del mercado local de Tunja (Boyacá).

Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional, ácido sulfúrico (H_2SO_4), al 98% de J.T. Baker; acrilamida ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) al 99%, ácido monocloroacético (99%), propanol (99,7%) de Merck, México; Bisulfito de sodio (95%), persulfato de potasio (99%), acetona (99,5%), de Sigma Aldrich

5.2. METODOLOGÍA - PROCEDIMIENTO

5.2.1. Extracción del almidón de la papa:

Se utilizó papa (*S. tuberosum*), variedad pastusa, la cual fue pelada, cortada y remojada durante 30 minutos en una solución de bisulfito de sodio (1500 ppm), en una relación 1:3 (p/v). Los cubos se licuaron, durante 2 minutos, para reducir su tamaño, la masa resultante se pasó a un recipiente y se le adiciono una cantidad igual de solución de bisulfito de sodio (1500 ppm), durante 5 minutos. La lechada de almidón se filtró en coladores de tela plástica (malla 80), para eliminar la fibra, y el filtrado se dejó sedimentar a 4 °C, durante 8 horas, tiempo en el cual se observaba la completa sedimentación del almidón. Transcurrido este tiempo, la mayor parte del líquido sobrenadante se eliminó y la lechada de almidón se lavó tres veces con agua destilada, centrifugando en el último lavado a 2500 rpm, durante 12 minutos, con la finalidad de recuperar el almidón. Posteriormente, el sólido obtenido se secó en una estufa a 50 °C, durante 12 horas, el cual se almacenó en frascos de plástico con cierre de tapa hermética para su posterior uso. Se siguió el procedimiento descrito por Novelo y Betancur, (2005)[59].

5.2.2. Obtención de nano partículas de almidón.

La obtención de nano partículas de almidón se realizó bajo dos procedimientos: sonicación (1) y combinación de hidrólisis - sonicación(2)[34][35].

(1) El tratamiento por medio de ultrasonido se realizó de la siguiente manera: se preparó 50 mL de la suspensión de almidón en agua al 1,5% en peso, mantenidos, en un baño de agua a una temperatura constante de 8 ± 1 °C, sonicados a 80% de potencia durante diferentes tiempos de entre 45 – 180 min, tomando muestras cada 15 min. También se evaluaron diferentes concentraciones de almidón (0,5; 0,7; 1,0 y 1,5 % peso), duración del proceso 75 min de acuerdo lo reportado por. Las muestras se centrifugaron a 3500 rpm por 10min y se secaron a 45 °C en estufa.

(2) El procedimiento de hidrólisis ácida para producir nanopartículas se realizó simultáneamente con sonicación continúa, donde se sumergieron 50 mL de solución de almidón de 15 % (p /v) en ácido sulfúrico 3,16 M, que se mantuvieron a 40°C y sonicados a una amplitud del 80% durante 30 min. Pasado el tiempo las soluciones se centrifugaron a 10000 rpm por 10 min y se hicieron varios lavados con agua destilada. Las muestras posteriormente se liofilizaron.

Para las anteriores metodologías se utilizó equipo de ultrasonido Ultrasonic Processors Cole – Parmer de 20 kHz, con una potencia nominal de 130 W acoplado a una punta de 13 mm, una centrifuga Sorvall RC-SC Plus y una liofilizadora Labconco Freezone.

5.3. MODIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

En la modificación de las NPA se utilizó: un equipo de microondas, Discovery Explorer Hybrid (CEM Discover SP) y una estufa de vacío (Precision scientific).

5.3.1. Preparación por microondas de nano partículas de almidón injertado con poliacrilamida (NPA-i-PAM), utilizando persulfato de potasio como iniciador.

El copolimero NPA-i-PAM fue preparado adoptando el procedimiento descrito en el trabajo de Singh, Nath, y Guha, 2011[52]. Se tomó 0,1 g de NPA de almidón de papa, obtenidas en la etapa anterior en el procedimiento simultaneo de hidrolisis y ultrasonido, se disolvió en 5 mL de agua destilada en un vial cerrado de 10mL. Las cantidades de acrilamida (0,2-0,7 g) fueron disueltas en 1,5 mL de agua destilada y adicionada a la solución de nanopartículas, 0,025 g de persulfato de potasio fueron adicionados. El vial de reacción fue colocado en un horno de microondas, irradiado a potencia variable (~ 3W), para mantener la temperatura constante de 50 °C durante 3 min. La reacción también se realizó a diferentes tiempos (1-7 min) y diferentes cantidades de catalizador (0,010-0,040 g). Después el vial se colocó en agua con hielo. La masa gelatinosa se precipito con exceso de acetona.

El precipitado resultante copolímero de injerto, se recogió y se secó en estufa a 45°C durante 12 h, el material injertado se trituro hasta obtener un polvo homogéneo.

El porcentaje de injerto y la eficiencia se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ injerto} = \frac{\text{peso del copolimero} - \text{peso del polisacarido}}{\text{peso del polisacarido}} \times 100 \quad \text{Ec.1.}$$

$$\% \text{ eficiencia} = \frac{\text{peso del copolimero} - \text{peso del polisacarido}}{\text{peso del monomero}} \times 100 \quad \text{Ec.2.}$$

5.3.2. Preparación asistida por microondas de carboximetil nanoalmidón (CMNPA)

El carboximetil almidón fue preparado adoptando el procedimiento descrito en el trabajo de Liu et al. 2012[41], esta se llevó en dos pasos. En la primera etapa, la alcalinización de las

nanopartículas de almidón llevó a cabo en un vial de 10mL, se añadió KOH (0,0623 g) a 1,5 mL de agua en el vial y la mezcla se agitó para alcanzar la disolución completa de KOH. La alcalinización tuvo lugar cuando se añadieron NPA (0,1 g) y 7,5 mL de isopropanol al vial y el vial se mantuvo en agitación a 35°C durante 30 min. En la segunda etapa, se produce la esterificación para lo cual se añadieron a la mezcla ácido mono cloroacético (0,0583 g). A continuación, el vial de reacción fue colocado en un horno de microondas, irradiado a potencia variable (~ 3W), para mantener la temperatura constante de 50 °C durante 15 min. Al final de la reacción, el producto se lavó varias veces con etanol al 85%. El precipitado obtenido se suspendió en acetona, se agitó durante 20 minutos y se secó en un horno a 40°C durante 12 h.

5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

La caracterización del almidón, las NPA y NPA modificadas se realizó por MO, SEM, TGA, DRX y FT-IR a continuación se describen las técnicas usadas.

5.4.1. Microscopia Óptica.

Para observar la variación del tamaño de partícula de los gránulos de almidón de papa se observó por microscopia óptica, usando un Microscopio óptico, (ophthimos Nikon , Japan), y con ayuda del programa ImageJ, se midió el tamaño de los gránulos.

5.4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para observar su morfología y tamaño del almidón, de las nanopartículas preparadas por el segundo método, y las nanopartículas modificadas, las muestras en forma sólida se montaron sobre los porta muestras y se recubrieron con una película delgada de oro mediante el método de pulverización iónica para su posterior observación y mediciones por microscopia electrónica de barrido, en un equipo modelo JEOL JSM-5900-LV (Japan).

5.4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Para determinar si las NPA que fueron preparadas mediante los tratamientos simultáneos de hidrólisis y ultrasonificación de los gránulos, habían sufrido algún cambio químico durante el proceso de preparación, se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (FT-IR), mediante la técnica de ATR, usando un equipo marca Spectrum 400 de Perkin-Elmer, con un rango de longitud de onda de 4000-500 cm^{-1} . De igual forma se realizó para los productos obtenidos después de la modificación de las nanopartículas por las reacciones de injerto con acrilamida (NPA-i-PAM) y carboximetilación con ácido monocloroacético (CMNPA).

5.4.4. Estudio de difracción de rayos X (DRX)

El estudio de la cristalinidad de muestras de almidón antes y después de la formación de NPA, así como de las NPA modificadas, se realizó por difracción de rayos X donde las muestras fueron escaneadas de 3 grados a 70 grados ($3-70^\circ$) en un equipo, Modelo D8 Advance Davinvi.

5.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La evaluación de la descomposición térmica de muestras de almidón antes y después de la formación de NPA, así como de las NPA modificadas, se hizo por TGA en una atmósfera de nitrógeno. Las mediciones se hicieron en muestras con un peso de 4-12 mg en el intervalo de temperatura de 20-600°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un equipo TGA4000 Perkin Elmer.

5.5. EVALUACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LOS LODOS DE PERFORACIÓN.

Se preparó un lodo bentonita base agua, que contenía bentonita al 8% (p / p), añadiendo 28g de bentonita a 350 ml de agua, la mezcla resultante se agitó durante 20 min a alta velocidad usando un agitador mecánico RZR1. El pH de la dispersión acuosa se ajustó entre 8-9

mediante la adición de una pequeña cantidad de una solución acuosa de hidróxido sodio (15%). En la Tabla 3 se presenta la formulación de los lodos, donde 0.5 g de producto se añadió al lodo bentonita base agua y la mezcla resultante se agitó con un mezclador RZR1 durante 10 minutos.

Tabla 3. Composición de los lodos

Componentes del lodo	Lodo bentonita	Lodo bentonita + NPA-i-PAM	Lodo bentonita + CMNPA	Lodo bentonita + NPA	Lodo bentonita + almidón
Agua (mL)	350	350	350	350	350
Bentonita (g)	28	28	28	28	28
NPA-i-PAM (g)		0.5			
CMNPA (g)			0.5		
NPA (g)				0.5	
Almidón (g)					0.5

pH 8-9

Las mediciones de los ensayos de propiedades del lodo se realizaron según las especificaciones del Instituto Americano de Petróleo (API) a temperatura ambiente [60].

Las propiedades reológicas de los lodos se midieron utilizando un reómetro Fann 35A de cilindro concéntrico. El reómetro utilizado en este trabajo da lectura directa, La viscosidad aparente (VP) (L600/2), viscosidad plástica (VP) (L600-L300), Punto de cedencia (PC)(L300-VP). Para determinar la fuerza gel (FG) se toma lectura a 3rpm, a 10 s y 10 min.

La propiedad de filtración se determinó por medio de un filtro prensa API. La prueba de filtración consiste en determinar la velocidad a la cual el fluido es forzado a través del papel de filtro, la cual se realizó a temperatura ambiente (20 °C) a una presión de 100 psi y se registró el número de mililitros perdidos en 30 min y se observó el cake o retorta formada.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados de la extracción del almidón de papa (*S. tuberosum*) variedad pastusa, la preparación de nanopartículas por dos métodos: (1) tratamiento de ultrasonificación y (2) tratamientos simultáneos de hidrólisis y ultrasonificación. El almidón y las NPA obtenidas fueron caracterizadas por MO, SEM. SEM, FTIR, DRX y TGA. También se presentan los resultados de la modificación de las NPA utilizando acrilamida y ácido monocloroacético mediante las reacciones de injerto y carboximetilación respectivamente. Enseguida se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de las nanopartículas modificadas NPA-i-PAM y NPACM en el lodo de perforación base agua.

6.1. Extracción del almidón

El contenido de almidón de la papa (*S. tuberosum*), variedad pastusa obtenido después del tratamiento de extracción fue 15,35%, mediante el SEM (Figura 9); se pudo observar que presenta una superficie lisa, de forma redonda y ovalada con tamaños que varían de 9 a 70µm con un tamaño de partícula promedio de 25µm, estos resultados fueron similares a los reportados por otros autores [1], [61], [62].

6.2. PREPARACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Con la finalidad de obtener las nanopartículas, se consideraron los métodos reportados para la preparación de NPA, tomando en cuenta principalmente factores como el tamaño de partícula y condiciones experimentales, se seleccionaron dos métodos: (1) tratamiento de ultrasonidos y (2) tratamientos simultáneos de hidrólisis acida - ultrasonificación, los resultados se muestran a continuación.

6.2.1. Tratamiento de ultrasonido

El efecto de la ultrasonicación de las suspensiones (1,5% p) de almidón a una temperatura de 8-10 °C y bajo 80% de potencia de un aparato de ultrasonido de 20kHz potencia nominal de 130 W, se analizó mediante el seguimiento del cambio de los tamaños durante diferentes tiempos de sonicación, como se muestra en la Figura 5, los tamaños se observaron mediante microscopia óptica (Figura 6) y medidos con el programa image J, los tamaños de las partículas disminuyen muy poco a medida que aumenta el tiempo de sonicación. Se alcanzó la disminución del 20 por ciento del tamaño de las partículas después de 180 minutos, con respecto al tamaño inicial del granulo de almidón (17µm). En la Figura 7, podemos observar el comportamiento del tamaño de partícula de diferentes suspensiones de almidón sometidos a sonicación por 75 minutos y 80% de potencia (104W), se observa que no hay una disminución significativa del tamaño de partícula en comparación con la muestra inicial de almidón, para todas las concentraciones el comportamiento del tamaño es similar. Se observó que la transparencia de la suspensión de almidón está relacionada con los cambios en el tamaño de las partículas de almidón. De tal modo que, si se observa transparencia, es una buena indicación de la disminución en el tamaño de los gránulos de almidón, pero en este caso, en todas las suspensiones a diferentes tiempos y concentraciones, se observan las suspensiones opacas y presencia de una fracción que sedimenta al dejar reposar la muestra, se puede concluir que con este método y el uso de este tipo de sonicador no es posible alcanzar la reducción de las partículas de almidón a tamaño nanométrico, lo cual indica que se debe realizar por mayor tiempo de ultrasonicación para ver el efecto sobre las partículas o usar un equipo de mayor frecuencia como el reportado por Bel Haaj et al. 2013[34].

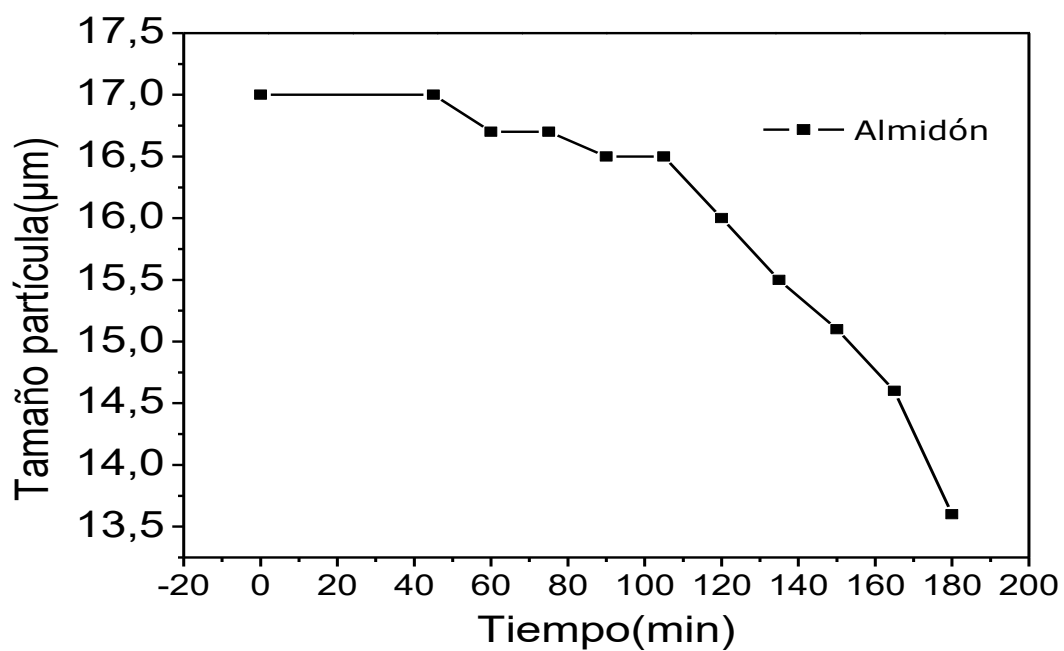


Figura 5. Cambio en el tamaño medio de diámetro de partícula con respecto al tiempo de sonicación de solución de almidón (1,5%) a $8\pm 1^{\circ}\text{C}$, 80% de potencia.

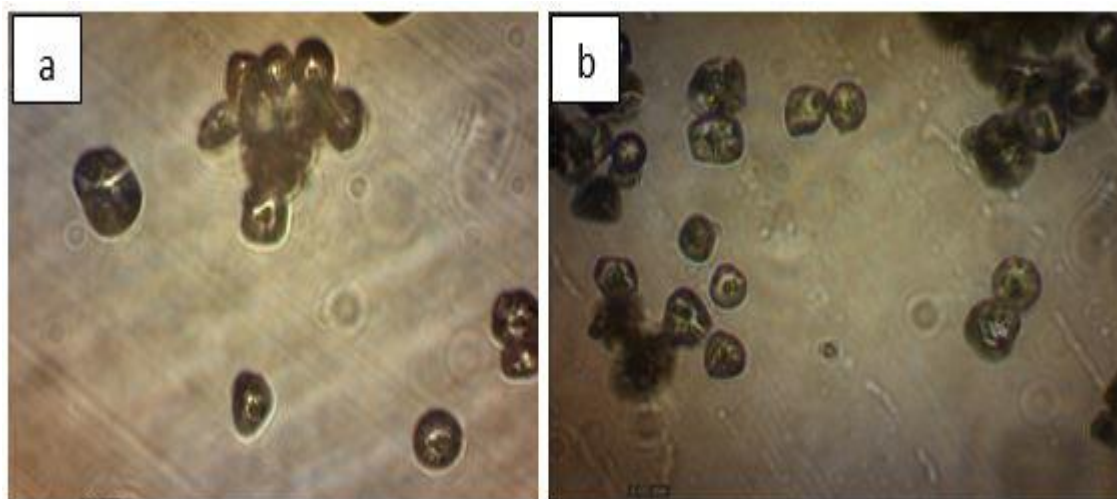


Figura 6. Micrografías de microscopio óptico, MO, de los gránulos de almidón (a) y gránulos de almidón de papa después de 180 min de sonicación (b).

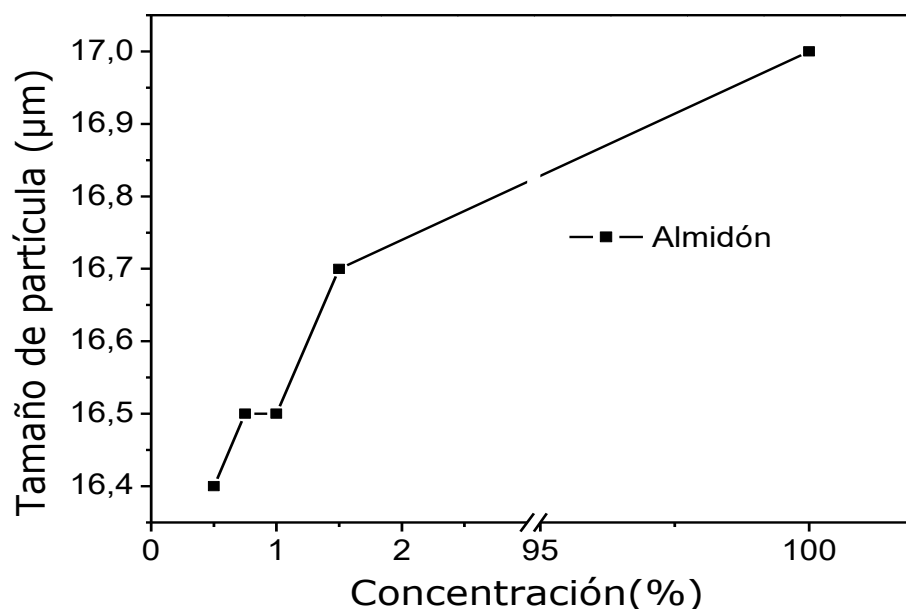


Figura 5. Cambio en el tamaño medio de diámetro de partícula con respecto a la concentración de solución de almidón a $8 \pm 1^\circ\text{C}$, 75 min 80% de potencia.

6.2.2. Tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y ultrasonido.

Teniendo en cuenta que con la técnica de sonicación no se logró una alta disminución del tamaño de partícula del almidón, se evaluó el efecto por medio de los tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida - sonicación, para lo cual se realizó en una suspensión de almidón (15%), 30 min, 40°C a 80% de potencia (104W), se observó que a los 10 min la suspensión comienza a volverse transparente y la fracción de sedimentación disminuye, lo que indican que ha disminuido el tamaño de las partículas de almidón, a los 30 min la solución queda homogéneamente en suspensión y transparente (Figura 8), es el tiempo que se eligió para la obtención de nanopartículas. El rendimiento de las nanopartículas fue del 25 % similar al reportado por Mohammad Amini y Razavi (2016).

Para ver si las partículas de almidón presentaban un tamaño pequeño, se tomaron de 2 gramos de partículas de almidón en 5 mL de agua destilada a 25°C , se agito bien y esta solución se pasó por un filtro cartucho tipo Millipore de $0,2\mu\text{m}$ (200nm), donde se observó que toda la solución paso a través del filtro y no se observaron partículas pegadas a la superficie del filtro

lo que sugiere que las partículas obtenidas presentan un tamaño menor a 200 nm y que aumento su solubilidad con respecto al almidón nativo, teniendo en cuenta que el almidón nativo no es soluble a esta temperatura.

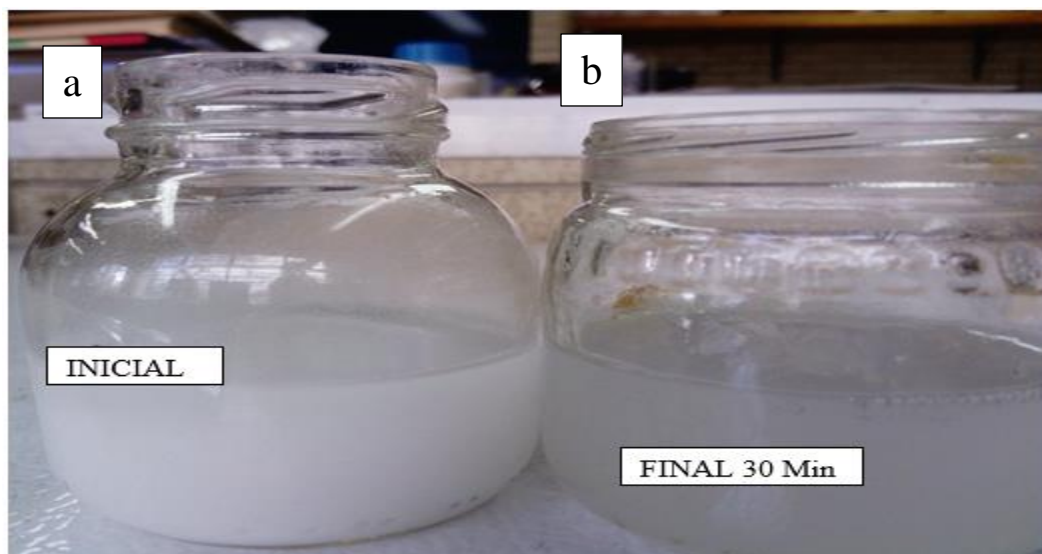


Figura 6. Solución de almidón (15%) en ácido sulfúrico 3,16 M, antes (a) y después (b) de los 30 minutos de tratamiento de sonicación.

En la caracterización del almidón por SEM, Figura, 9a, se observa que exhiben claramente una superficie lisa, de forma redonda con tamaños que van de 9- 100 μm . La caracterización de las nanopartículas de almidón de papa por SEM fue complicada porque no podía evitarse la formación de aglomerados como se puede apreciar en las micrografías de la Figura 9b, la formación de aglomerados de NPA, se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno entre la gran cantidad de grupos $-\text{OH}$ presentes en la superficie de las partículas, indicando que el tratamiento simultáneo de ultrasonido - hidrólisis ácida causó la interrupción de gránulos a partículas submicrónicas de almidón, mostrando una eliminación sinérgica de las regiones cristalinas, debido al efecto mecánico de los micro-chorros y / o puntos calientes de ultrasonido que aceleró el efecto del ácido, esta pérdida de cristalinidad se confirmó mediante el análisis de Difracción de Rayos X.

La formación de aglomerados en la preparación de las NPA ya ha sido reportada, incluso se menciona que su aplicación práctica se ha visto restringida por su alta tendencia a

aglomerarse [63]., Chin, Yazid, and Pang (2014)[64] en su trabajo mencionan que la obtención de NPA con una distribución de tamaños de partícula estrecha, es prácticamente imposible, independientemente del tipo de almidón, concentración o método empleado para su obtención. Las nanopartículas de almidón tienden a formar aglomerados cuando el tamaño de partícula es más pequeño (menor a 200nm), por la proximidad entre las partículas y las interacciones moleculares son más evidentes. Así mismo, han reportaron que un tiempo de sonicación excesivo puede causar una agregación de las partículas de tamaño nanométrico y que la morfología de las nanopartículas depende de la cristalinidad del almidón nativo, los resultados que se han reportado indican que las partículas obtenidas a partir de almidón de papa con 70 % de amilosa presentan una forma esférica, mientras que las obtenidas de almidón con alto contenido de amilopectina tienden a presentar una morfología cúbica [65].

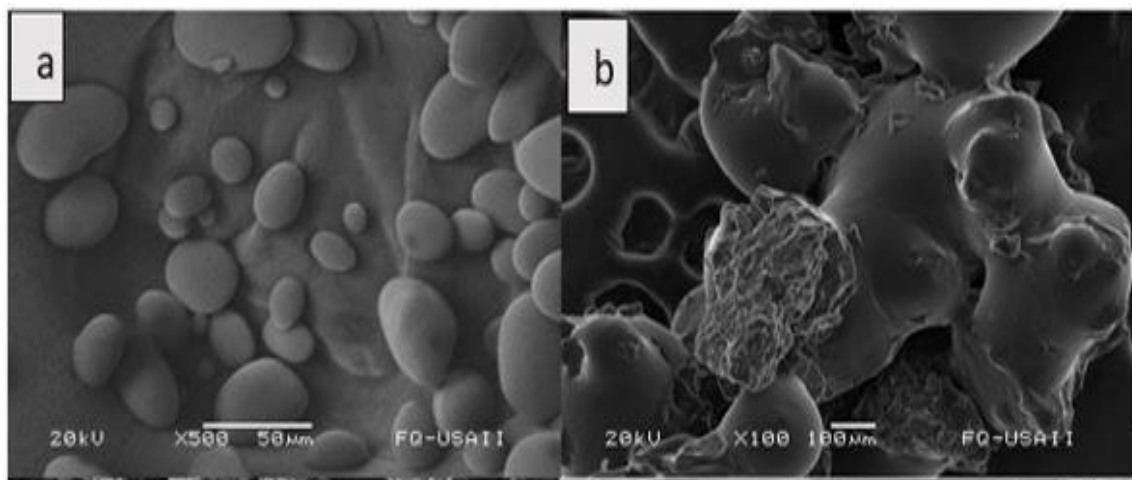


Figura 7. Micrografías de SEM (a) almidón de papa (500x) y (b) nanopartículas de almidón (100x).

Para determinar si los tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y ultrasonificación afectó la estructura química de las moléculas de almidón durante el proceso de preparación de las NPA, se realizó la caracterización química por FTIR. En la Figura 10, se presentan el espectro obtenido para las NPA preparadas con la concentración de 15 % en peso en 50 mL de solución de ácido sulfúrico 3,16 M y 30 min de sonicación, así como el espectro del almidón de papa nativo utilizado para su preparación.

En el espectro del almidón nativo se muestra en la Figura 10a en el cual se observan sus señales características: una señal amplia y muy intensa en 3315 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de estiramiento de los grupos -OH de la unidad repetitiva del almidón; la señal más pequeña en 2928 cm^{-1} , asignada a la vibración del estiramiento C-H y, por último, las señales de 993 y 1148 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del enlace C-O , que corresponde al grupo C-O-C que se encuentra en el anillo almidón. Al comparar ambos espectros no se observan cambios evidentes en el desplazamiento de las señales, a excepción de la señal de 993 cm^{-1} se corre a 1000 cm^{-1} para las NPA. Se ha reportado, que cuando la señal del estiramiento C-O se desplaza hacia intensidades más altas es debido a que la interacción entre los enlaces de hidrógeno es más débil. Esto podría ser un efecto de la solución ácida utilizada para dispersar el almidón.

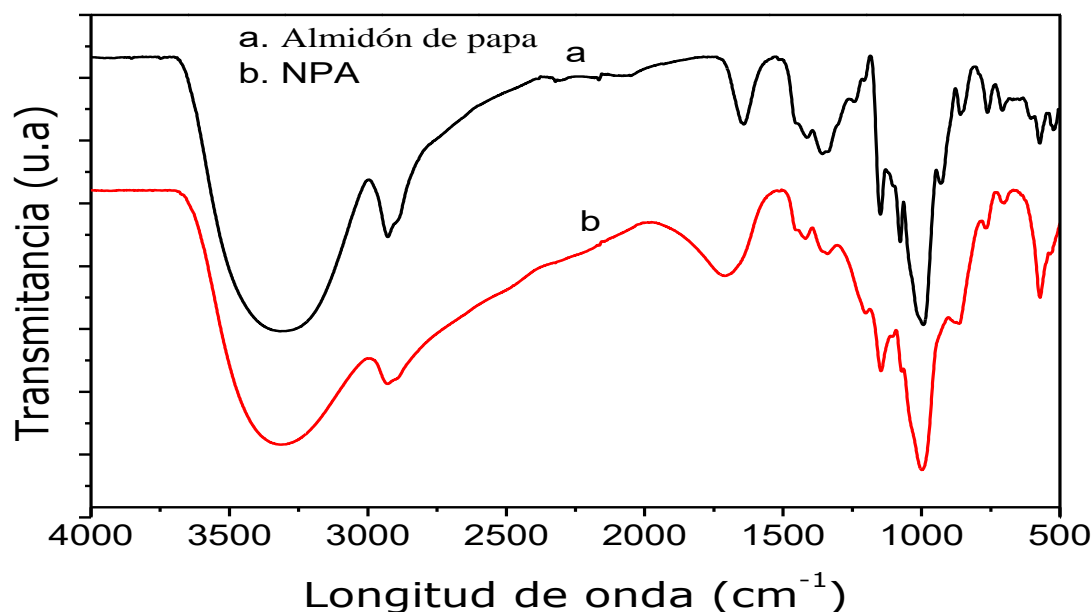


Figura 8. Espectros infrarrojos de (a) Almidón nativo y (b) NPA preparadas por tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X mostrados en la Figura 11 y Tabla 4, se observa que el almidón nativo presenta señales de difracción a $5.8, 15.1, 17.3, 19.9, 22.4$ y 24.3 , ángulos 2θ , que son característicos de los gránulos de naturaleza semicristalina tipo B, donde la cristalinidad se debe a la fracción de amilopectina presente en el gránulo de almidón. Se observó que después de los tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y

sonicación se perdió cristalinidad del material obtenido, evidenciado en el difractograma con un halo amplio de 10 a 35° Theta característico de materiales amorfos, Figura 11b. La pérdida parcial o total de cristalinidad en NPA obtenidas mediante tratamientos físicos como el ultrasonido, indica que la sonicación perturbar la estructura cristalina (amilopectina) de almidón nativo, este resultado ya ha sido reportado por otros autores[34]–[36].

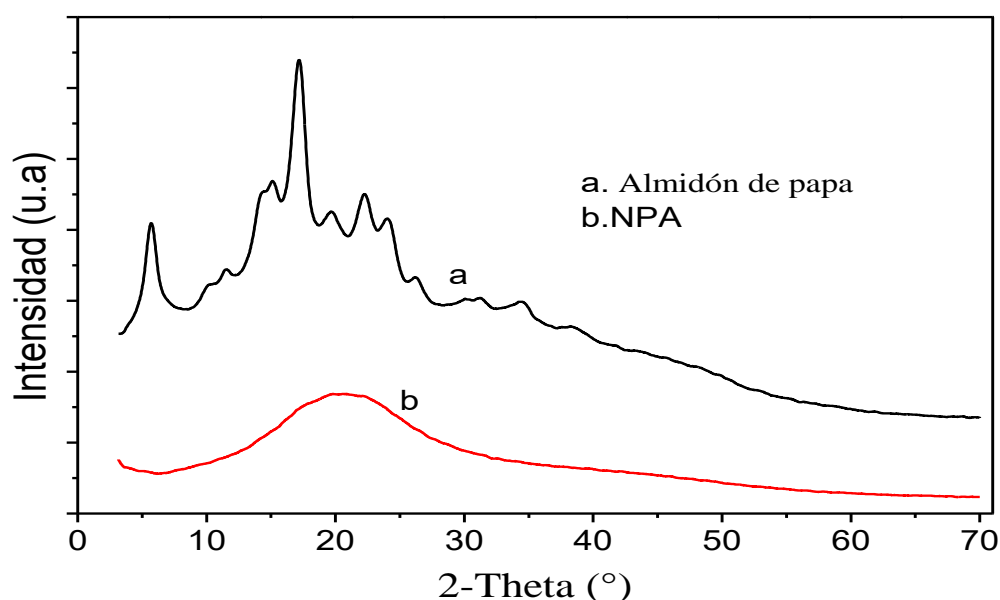


Figura 9. Difractogramas de rayos X de (a) Almidón y (b)NPA preparadas por tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación.

Tabla 4. Señales del difractograma del almidón y NPA.

Muestra	Angulo 2 θ	Observación
Almidón	5.8	Pico definido débil
	15.1	Pico poco definido
	17.3	Pico definido máximo valor de la banda
	19.9	Señales débiles
	22.4	Señal definida débiles
	24.3	Señal definida débiles
NPA	10-35	Hombro en la banda continua, característico de compuestos amorfo

El análisis Termogravimétrico de almidón de papa y las NPA se muestra en la Figura 11 y Tabla 5. Para el almidón (Figura 11a), se observan dos regiones diferentes relacionadas con las pérdidas de masa más pronunciadas. En la región 1, con la pérdida de masa de alrededor de 12,11% característico de la pérdida del contenido de humedad de la muestra. La pérdida de peso más representativa se presentó en la región 2, con pérdida de masa de 68 % en el intervalo de temperatura entre 250 a 425°C corresponden a la fase de descomposición pirolítica de los biopolímeros (amilosa y amilopectina), lo que está de acuerdo con lo reportado por Lamanna et al. 2013[66] y Qin et al. 2016[33] y la temperatura máxima de degradación térmica fue de aproximadamente 291 °C. En comparación con el almidón, las NPA preparadas por métodos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación, presenta tres zonas de pérdida de peso, En la zona 1, con la pérdida de masa de alrededor de 4% a temperatura menor de 110°C, característico de la pérdida del contenido de humedad de la muestra, en la zona 2 una pérdida alrededor del 39% en un rango de temperatura del 110-175°C, correspondiente a la degradación de la amilosa, la cual se degrada más fácil porque su estructura es lineal y la zona 3 ubicada por encima de los 200°C característico de la degradación de la amilopectina, y la temperatura de degradación fue de 220 °C como se observa en la Figura. 11b, esto podría deberse a la reducción del tamaño partículas y a la disminución de fracción de amilopectina en los gránulos de almidón, evidenciándose en la disminución de la cristalinidad, aspecto que se puede contrastar con los análisis de DRX. Lamanna et al (2013)[66] y Qin et al. 2016[33] también informaron que las NPA obtenidas por irradiación, hidrólisis y nano precipitación mostraron una estabilidad térmica disminuida, pero no tanto como se presentó por el procedimiento que se realizó en este estudio, la disminución de ellos fue aproximadamente de 25°C, mientras que en este estudio fue aproximadamente de 70 °C una disminución muy significativa.

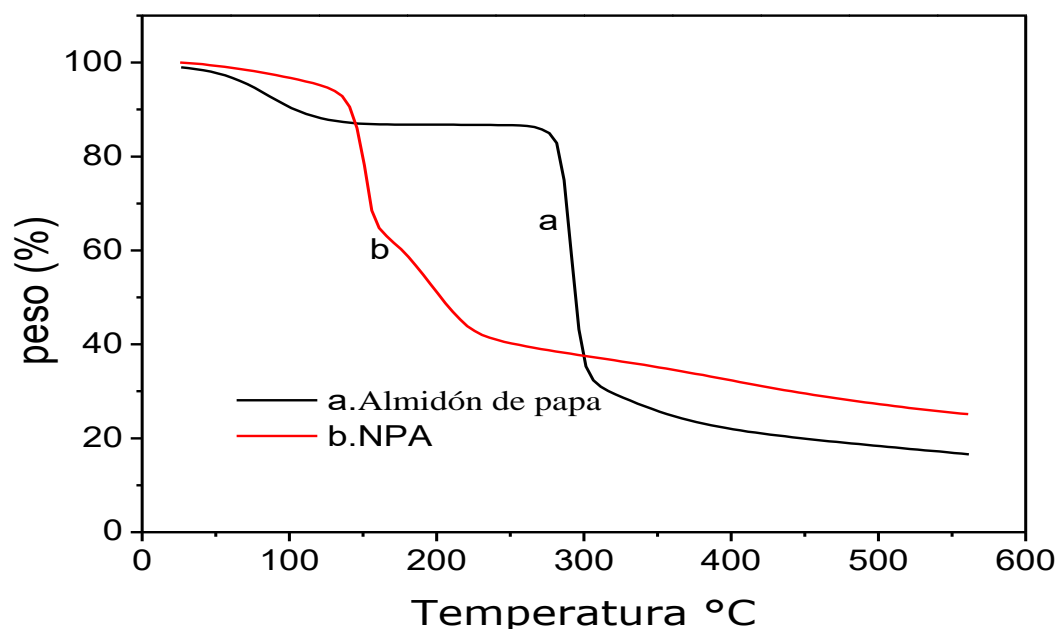


Figura 10. Termogramas TGA de (a) Almidón y (b) NPA preparadas por tratamientos simultáneos de hidrólisis ácida y sonicación.

Tabla 5. Temperatura de descomposición térmica del almidón y NPA

Muestra	Eventos Térmicos	Rango (°C)	Porcentaje de peso (%)	Temperatura de pico (°C)
Almidón	Primero	35-180	12.116	86.29
	Segundo	250-425	68.059	291.19
	Residuo		19.82	
NPA	Primero	35-110	4.013	85.15
	Segundo	110-175	39.859	150.23
	Tercero	175-400	32.579	220.56
	Residuo		23.44	

6.3. MODIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ALMIDÓN

Con la finalidad de generar grupos funcionales en las cadenas de las nanopartículas de almidón (NPA), se realizó la modificación de las NPA por medio de dos reacciones asistidas

por microondas, reacción de injerto con acrilamida (AM) y carboximetilación con ácido monocloroacético. A continuación, se muestran los resultados obtenidos cuando las NPA fueron modificadas y caracterizadas por SEM, FTIR, DRX y TGA.

6.3.1. Preparación asistida por microondas de nanopartículas de almidón injertado con poliacrilamida (NPA-i-PAM), utilizando persulfato de potasio (PSP) como iniciador.

El copolimero de nanopartículas de almidón injertadas con poliacrilamida (NPA-i-PAM) se preparó mediante el método asistido por microondas, es decir, síntesis basada en la radiación de microondas en sinergismo con persulfato de potasio, para generar radicales libres. En la Figura 13 y en la Figura 14 se observan las tres etapas importantes en la formación del injerto que son la iniciación, propagación y terminación. Se sintetizaron varios copolímeros de injerto con diferentes grados, variando la concentración de acrilamida (monómero), persulfato de potasio (iniciador) y diferentes tiempos de reacción. En la Tabla 6, se presenta la información de los experimentos realizados. En cada caso, la irradiación por microondas de la mezcla de reacción se llevó acabo a una potencia variable (~3W) y temperatura constante 50 °C.

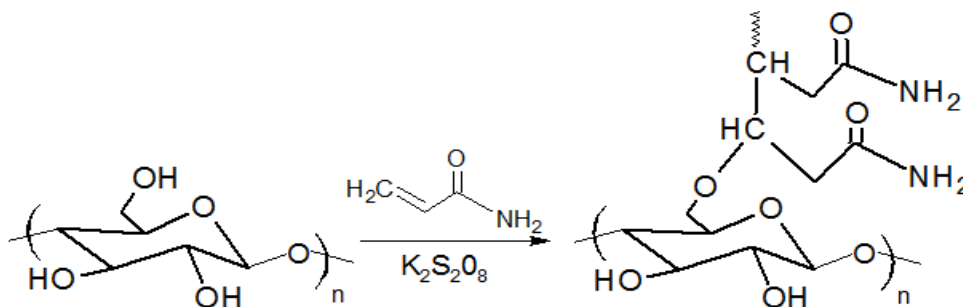
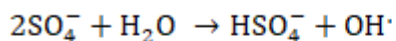
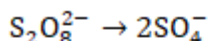


Figura 11. Reacción de injerto de las nanopartículas de almidón con acrilamida para generar un copolimero injertado de NPA-i-PAM.

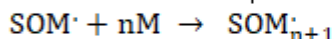
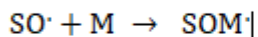
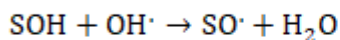
Iniciación



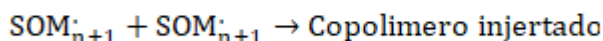
SOH: nanopartículas
de almidón

M: Monómero
(acrilamida)

Propagación



Terminación



Formación de homopolimero

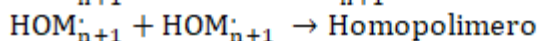
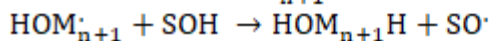
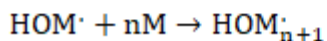
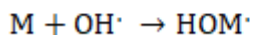


Figura 12. Representación esquemática para la preparación asistida por microondas de NPA-i-PAM.

6.3.1.1. Efecto de la concentración de monómero

El efecto de la concentración de monómero sobre el % de injerto se estudió en el intervalo de concentraciones de 0,2-0,7 g con concentraciones fijas de persulfato de potasio (0,025 g) y SNP (0,1 g). La eficiencia se incrementó al aumentar la concentración de monómero. Para una concentración elegida fue de 0,3 g, a una potencia variable (~3W) con un tiempo de exposición de 3,0 min y temperatura constante 50°C, se observó una eficiencia de 79,3%, aproximadamente dos veces que la obtenida cuando se agregaron 0,2 g de acrilamida, para otras concentraciones de acrilamida aumento poco la eficiencia de la reacción. El aumento en % de injerto se debe a la mayor disponibilidad de monómero en medio de reacción, Figura 15.

Tabla 6. % Injerto, % Eficiencia del copolimero y condiciones de reacción usadas para la preparación de NPA-i- PAM a 50°C., 0,1 g NPA.

Muestra	AM (g)	AM (mol)	PSP (g)	PSP (mol)	Tiempo de irradiación (min)	INJERTO (%)	Eficiencia (%)
MCI-1	0.2	2.8×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	3	78	39
MCI-2	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	3	239	80
MCI-3	0.4	5.6×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	3	309	77
MCI-4	0.5	7.0×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	3	416	83
MCI-5	0.6	8.4×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	3	512	85
MCI-6	0.7	9.8×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	3	613	88
MCI-7	0.3	4.2×10^{-3}	0.010	3.7×10^{-4}	3	146	49
MCI-8	0.3	4.2×10^{-3}	0.015	5.5×10^{-4}	3	198	66
MCI-9	0.3	4.2×10^{-3}	0.020	7.4×10^{-4}	3	214	71
MCI-10	0.3	4.2×10^{-3}	0.030	1.1×10^{-3}	3	243	81
MCI-11	0.3	4.2×10^{-3}	0.035	1.3×10^{-3}	3	273	91
MCI-12	0.3	4.2×10^{-3}	0.040	1.5×10^{-3}	3	260	89
MCI-13	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	1	91	30
MCI-14	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	2	184	61
MCI-15	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	4	261	87
MCI-16	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	5	277	92
MCI-17	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	6	293	98
MCI-18	0.3	4.2×10^{-3}	0.025	9.2×10^{-5}	7	315	100

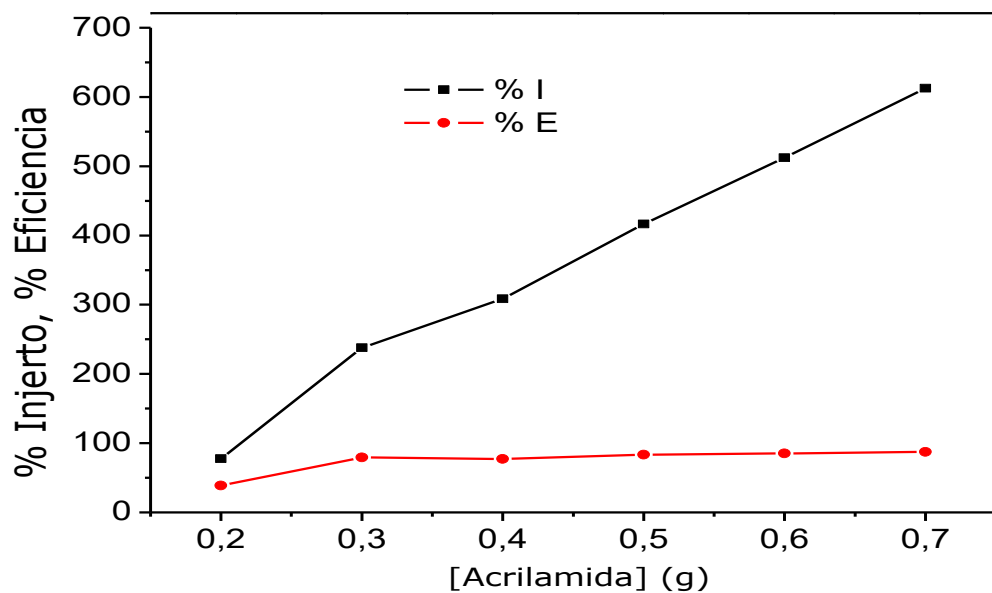


Figura 13. % Injerto y % Eficiencia en función de concentración de monómero a 0.025 g de $K_2S_2O_8$, 0.1g de NPA, potencia 3 W, Tiempo de exposición 3 min.

6.3.1.2. Efecto de la concentración de iniciador $K_2S_2O_8$ (PSP)

El efecto de la concentración de persulfato de potasio en el injerto se estudió en el intervalo de concentración de 0,010-0,040 g con concentraciones fijas de monómero (0,3 g) y SNP (0,1 g), donde se observó que el porcentaje de injerto y de la eficiencia aumentaban con el incremento en la concentración del iniciador hasta 0,035 g. La disminución en el nivel de injerto a mayor concentración de $K_2S_2O_8$ puede ser debido a la acumulación de una gran cantidad de radicales libres que implican la terminación prematura de las cadenas en crecimiento y, por tanto, del injerto. Lo que indica que con el uso de pequeñas cantidades de iniciador y mayor tiempo de reacción se pueden obtener altos porcentajes de injerto, Figura 16, y que a mayor concentración de iniciador se puede generar mayor formación de homopolímero (poliacrilamida).

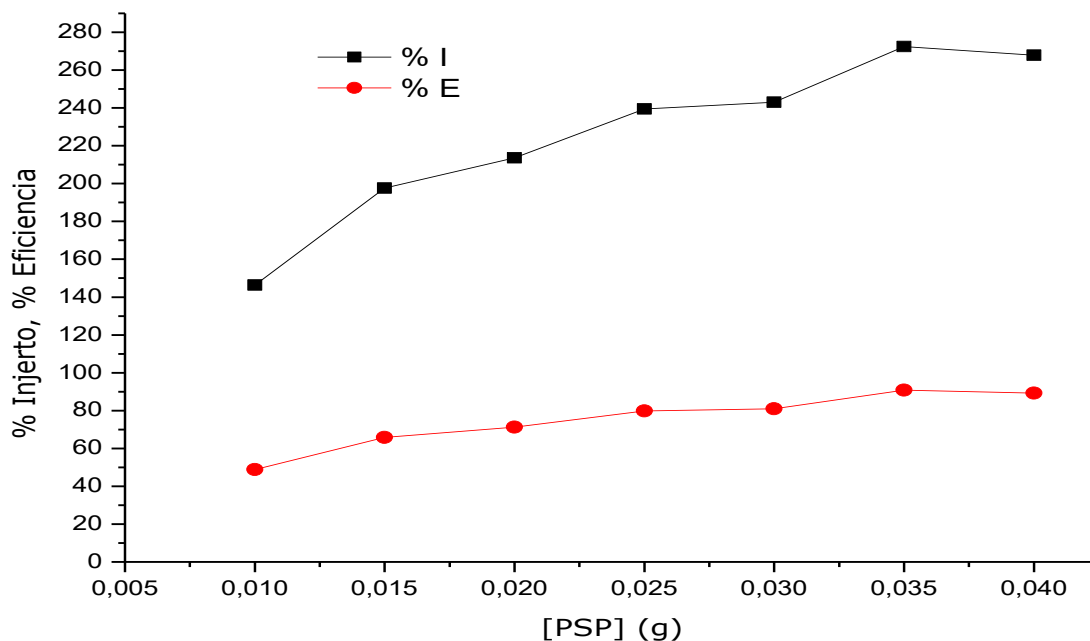


Figura 14. % Injerto y % Eficiencia en función de concentración de iniciador a 0.3 g de acrilamida, 0.1g de NPA, potencia 3 W, Tiempo de exposición 3 min.

6.3.1.3. Efecto de la variación del tiempo

El efecto del tiempo de exposición a la reacción de microondas en el injerto se estudió en un intervalo de tiempo de 1-7 minutos con concentraciones fijas de SNP (0,1 g), monómero (0,3 g) y persulfato (0,025 g) a temperatura constante (Figura 17), el % I y el % E se incrementaron con el aumento del tiempo de exposición a las microondas, debido a la disponibilidad de más energía, resultando en mayor generación de radicales libres en las cadenas de la NPA y de igual forma hay aumento en la cantidad de producto injertado. Durante 3 min de reacción, el porcentaje de eficiencia aumentó linealmente, donde el aumento fue más lento, alcanzando un máximo de 100% de eficiencia a los 7 min. El porcentaje de injerto presentó el mismo comportamiento que la eficiencia, el porcentaje máximo obtenido fue de 315% a los 7 min de reacción. Estos resultados presentan un mayor grado de injerto que los reportados por Singh, et al. [52] puede ser debido al hecho de que es un tipo diferente de almidón, y además al estar en tamaño de nanopartícula, presenta una mayor área de superficie para interactuar con los reactivos y dar mayores porcentajes de injerto. El uso de microondas ayuda a aumentar el porcentaje de injertado y disminuir los tiempos de reacción [40], [54].

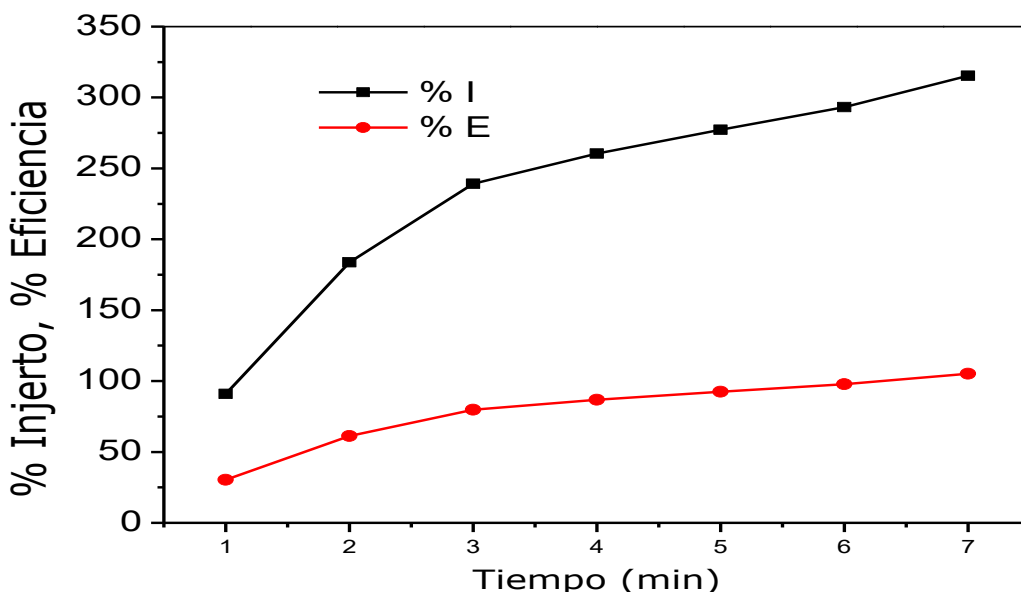


Figura 15. % Injerto y % Eficiencia en función de tiempo de reacción a 0.3 g de acrilamida, 0.1g de NPA, 0.025 g de $K_2S_2O_8$ y potencia 3 W.

Para evaluar la modificación del injertado de poliacrilamida (PAM) sobre las nanopartículas de almidón de papa (NPA), se realizó la caracterización por espectroscopia de FTIR. En la Tabla 7, se presentan la asignación de bandas en el espectro y en la Figura 18 se presenta la comparación de espectros de las NPA antes y después de la modificación con acrilamida, NPA-i-PAM (MCI-2).

En el espectro IR de las nanopartículas de almidón se observa que una señal ancha a 3315 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de O-H, una señal más pequeña a 2927 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de estiramiento de C-H. La banda en $\sim 993\text{ cm}^{-1}$ y 1146 cm^{-1} fueron asignadas a vibraciones de estiramiento C-O-C. En el caso de las NPA-i-PAM, la banda del O-H del almidón se solapan entre si con la banda de estiramiento N-H del grupo amida que conducen a un pico a 3327 cm^{-1} y 3191 cm^{-1} . Las señales de absorción fuertes en 1649 cm^{-1} y 1606 cm^{-1} fueron atribuidas a vibraciones de estiramiento C=O y vibraciones de estiramiento N-H en el $-\text{CONH}_2$ respectivamente. Por lo tanto, la presencia de estas señales adicionales en el caso de las nanopartículas de almidón injertadas en comparación con la NPA de origen, confirman el injerto exitoso de cadenas PAM en las cadenas principales de las NPA.

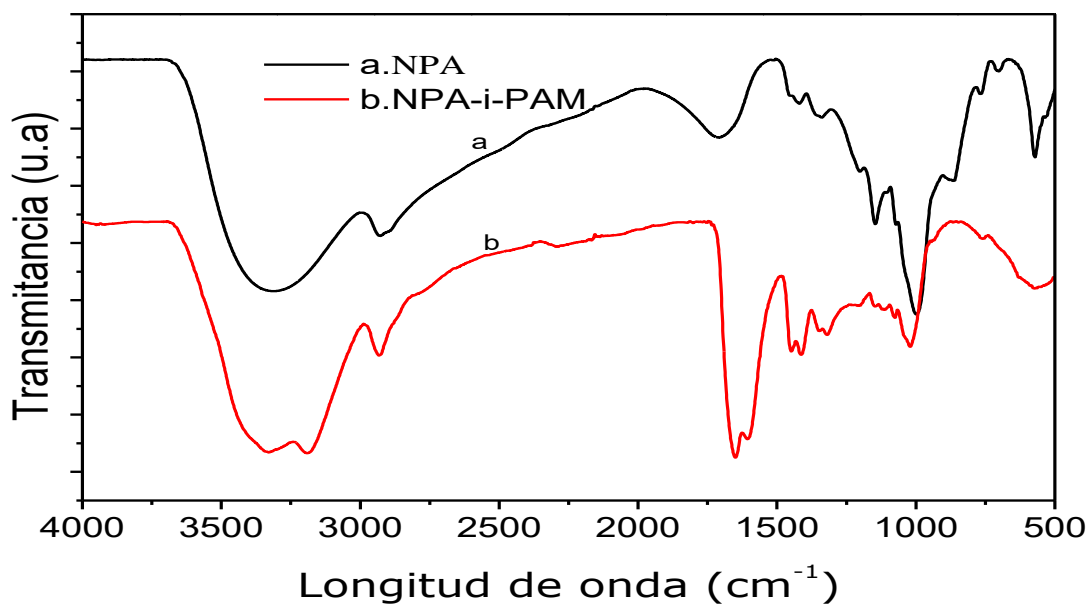


Figura 16. Espectros infrarrojos del (a) NPA y (b) copolimero NPA-i-PAM (MCI-2).

Tabla 7. Asignación de bandas de las NPA y NPA-i-PAM en el espectro FT-IR

Muestra	Longitud de onda (cm⁻¹)	Asignación
NPA	3315	vibraciones de estiramiento del grupo O-H
	2927	vibraciones de estiramiento de C-H
	1146y 993	vibraciones de estiramiento C-O
NPA-i-PAM	3327	vibraciones de estiramiento del grupo O-H
	3191 y 1606	estiramiento N-H
	2932	vibraciones de estiramiento de C-H
	1649	vibraciones de estiramiento C=O

Para observar los cambios morfológicos de las NPA antes y después de su modificación con acrilamida, se hizo una caracterización por SEM. Fue notoria la diferencia en el comportamiento de las NPA y el copolimero NPA-i-PAM. Como ya se había mencionado en las micrografías de SEM no fue posible determinar el tamaño real de las NPA sin modificar, sin embargo se presenta una buena micrografía en la cual se distinguen fácilmente partículas en el fondo y una partícula grande que presentan aglomeraciones, las partículas del fondo hay unas que presentan buena definición de forma redonda o ovalada, lo que no se puede determinar fácilmente si son partículas individuales o aglomeraciones de nanopartículas como se observa en la Figura 19 a, la aglomeración se atribuye a las formación de puentes de hidrógeno entre la gran cantidad de grupos –OH presentes en la superficie de las partículas[7], en cambio en la Figura 19 b el copolimero NPA-i-PAM (MCI-2) se observa claramente una morfología donde las partículas modificadas por el injerto cambiaron su forma cuasi esférica a una irregular, las partículas son semejantes a pequeñas rocas de diversos tamaños, con formación de cavidades porosas en la superficie y también se observa que aumentaron el tamaño debido al injerto de cadenas de poliacrilamida en el esqueleto de las nanopartículas de almidón de papa, este aumento se observa teniendo en cuenta que se asume que las nanopartículas se encuentran a menor a 200 nm.

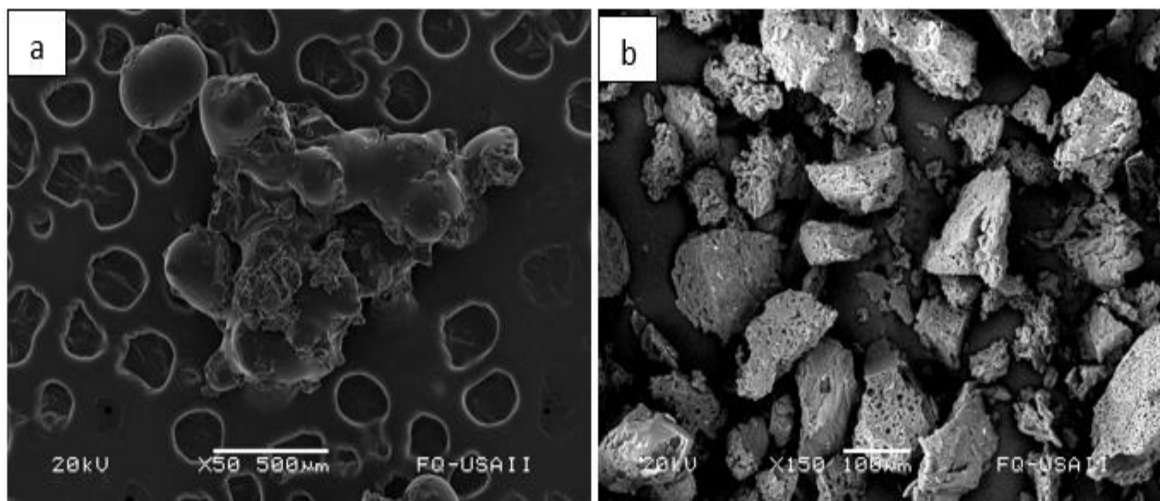


Figura 17. Micrografías de SEM de (a) NPA y (b) copolímero NPA-i-PAM (MCI-2).

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X mostrados en la Figura 20. En las NPA de almidón se observa la presencia de un halo amplio de 10 a 35° característico de materiales amorfos, este mismo comportamiento lo presenta el copolímero NPA-i-PMA, observándose un halo amplio entre 10 a 45° con mayor intensidad, lo que indica que el compuesto obtenido presenta características de material amorfo, esto se puede evidenciar en la porosidad que se observa en la micrografía de SEM.

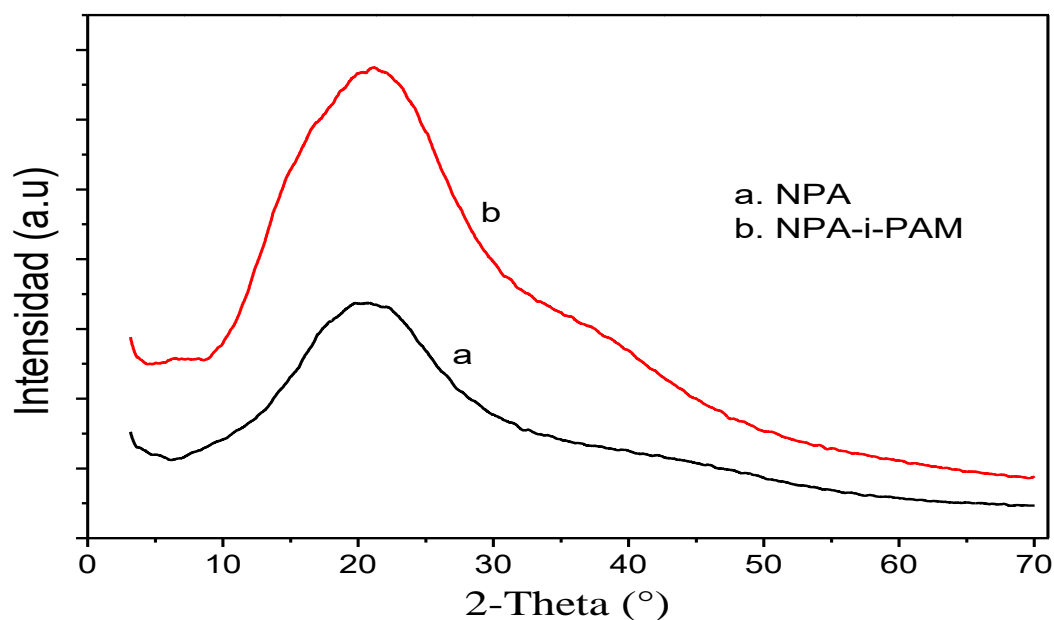


Figura 18. Difractogramas de rayos X de (a) NPA y (b) copolímero NPA-i-PAM (MCI-2).

Los termogramas del análisis termogravimétrico de las NPA y las NPA modificadas con acrilamida se presentan en la Figura 21 y la Tabla 8, donde se observa un aumento en la temperatura de degradación de las nanopartículas modificadas en comparación con las NPA que no fueron modificadas esto se debe al exitoso injerto de las cadenas de PAM en las NPA, como ya se dijo anteriormente se puede observar las nanopartículas presenta dos zonas de mayor degradación aproximadamente del 39 % a 150 °C y otra pérdida de peso del 32% a 220°C.

El copolimero NPA-i-PAM presenta tres zonas degradación, la zona uno corresponde a la pérdida de masa por la humedad presente en la muestra donde la cantidad de agua disponible fue de 11%, esta disminución se presentó entre los 30 y 170 °C. En la zona 2 en un rango de temperaturas entre 170°C y 310°C, en este punto se descomponen la cantidad de nanopartículas de almidón presente en la muestra ya que esta pérdida de peso se encuentra en el rango de temperaturas donde se da la degradación del almidón; en esta fase la pérdida de peso fue de 21%. En la zona 3 presenta su máxima degradación del 38% con un rango de temperaturas entre 310°C a 460°C donde se descomponen la acrilamida y algunos residuos de nanopartículas aun presentes en la muestra, los resultados anteriores indican que las NPA modificadas son más estables térmicamente que las nanopartículas sin modificar.

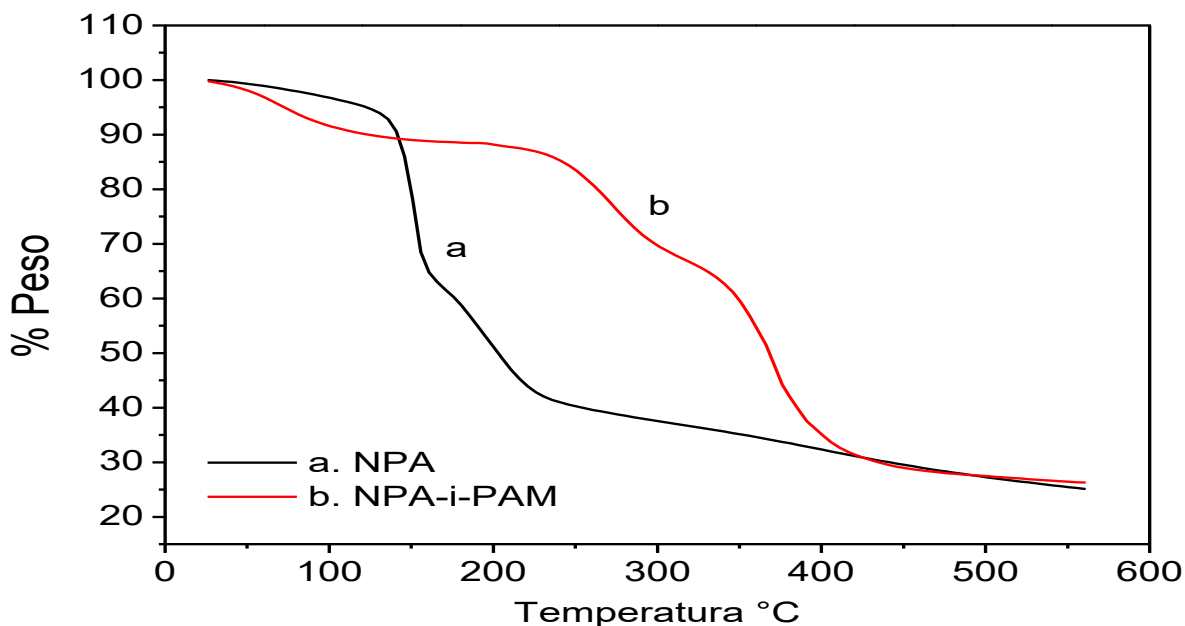


Figura 19. Termogramas TGA de (a) NPA y (b) copolimero NPA-i-PAM (MCI-2).

Tabla 8. Temperatura de descomposición térmica de las NPA y copolimero NPA-i-PAM

Muestra	Eventos Térmicos	Rango (°C)	Porcentaje de peso (%)	Temperatura de pico (°C)
NPA	Primero	35-110	4.013	85.15
	Segundo	110-175	39.859	150.23
	Tercero	175-400	32.579	220.56
	Residuo		23.44	
NPA-i-PAM	Primero	30-170	11.346	70.17
	Segundo	170-310	21.224	271.07
	Tercero	310-460	38.461	370.94
	Residuo		27.969	

6.3.2. Preparación asistida por microondas de carboximetil almidón (CMNPA)

La muestra de nanopartículas de almidón eterificadas con ácido monocloroacético se preparó mediante la reacción de carboximetilación (Figura 22) con irradiación por microondas a una potencia variable (~5W) y temperatura constante 50 °C. La reacción de carboximetilación sobre las nanopartículas de almidón procede en dos etapas como se presenta en la Figura 23. El primer paso (A) es una alcalinización en la que los grupos hidroxilo de las moléculas de nanopartículas de almidón se activan y cambian a la forma de alcóxido más reactivo (NPA-OK), en la etapa dos (B) los grupos carboximetilo se forman en una reacción SN_2 entre el alcóxido de las nanopartículas y el ácido monocloroacético. También ocurre una reacción secundaria que compite con el proceso de producción de carboximetil nano almidón. En esta reacción secundaria (C), el glicolato de sodio se produce a expensas del derivado de nano almidón. Pero esta reacción secundaria es significativamente más lenta que la reacción principal, aunque depende de las condiciones de reacción.

Para determinar la modificación de las NPA con ácido monocloroacético se realizó la caracterización por espectroscopia de FTIR. En la Tabla 9, se presentan la asignación de bandas en el espectro y en la Figura 24 se presenta los espectros de comparación entre de las NPA antes y después de la modificación con ácido monocloroacético (CMNPA).

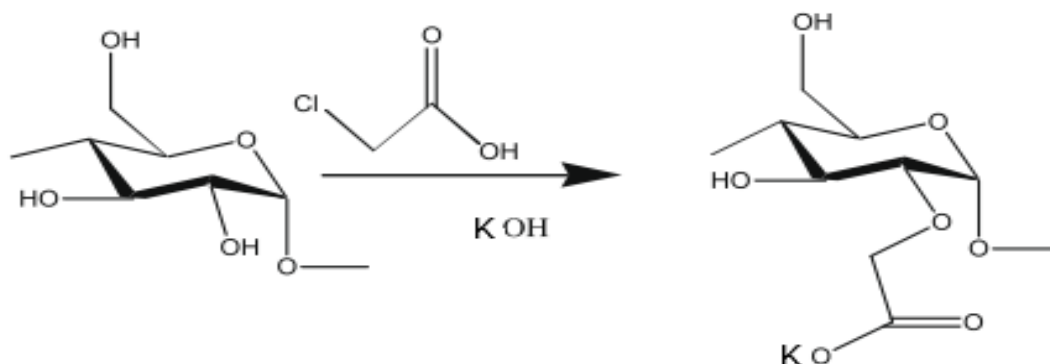


Figura 20. Reacción de carboximetilación de nanopartículas de almidón

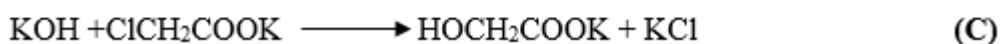
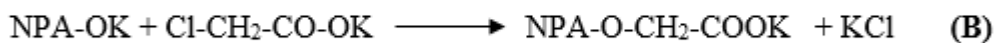
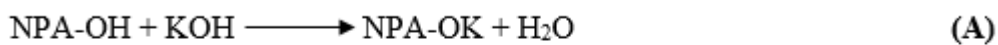


Figura 21. Etapas de la reacción de carboximetilación

En el espectro IR de las nanopartículas de almidón (Figura 24a) como ya se dijo anteriormente se observa que una señal ancha a 3315 cm^{-1} y una señal más pequeña a 2927 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de O-H y vibraciones de estiramiento asimétrico de CH_2 . La banda en $\sim 993 \text{ cm}^{-1}$ y 1146 cm^{-1} fueron asignadas a vibraciones de estiramiento C-O-C. En el espectro del carboximetil nanoalmidón de papa, Figura 24b, la presencia de una banda intensa en 1595 cm^{-1} se asigna a la vibración modo asimétrico del grupo funcional carbonilo (C=O). Las nuevas bandas en 1363 y 1406 cm^{-1} se atribuyen a la flexión tipo tijeras del grupo $-\text{CH}_2$ y vibración simétrica del grupo C=O , respectivamente. Las nuevas bandas confirman que la carboximetilación tuvo lugar sobre las moléculas de las nanopartículas de almidón.

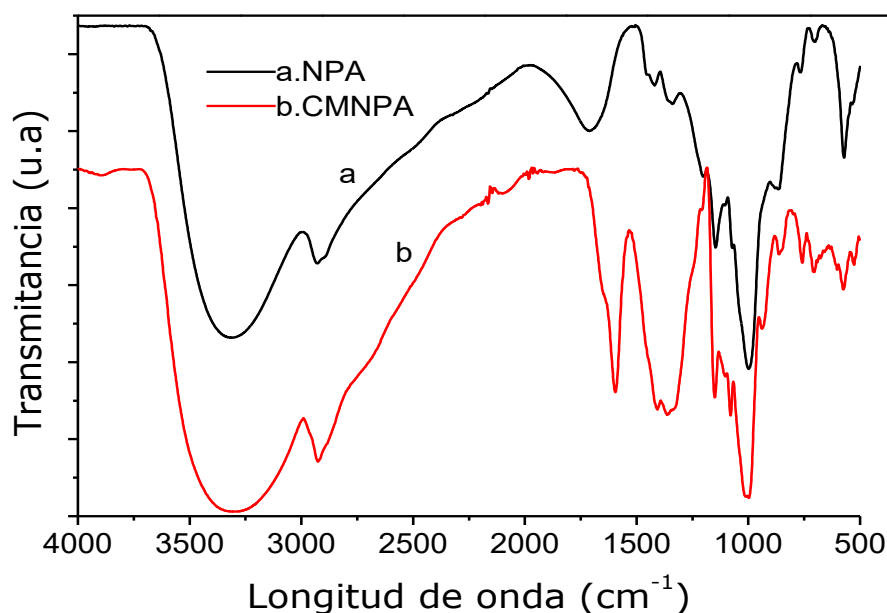


Figura 22 .Espectros infrarrojos del (a) NPA y (b) copolimero CMNPA

Tabla 9. Asignación de bandas de las NPA y CMNPA en el espectro FT-IR

Muestra	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación
NPA	3315	vibraciones de estiramiento del grupo O-H
	2927	vibraciones de estiramiento de C-H
	1146 y 993	vibraciones de estiramiento C-O
CMNPA	3315	vibraciones de estiramiento del grupo O-H
	2926	vibraciones de estiramiento de C-H
	1595,1406	Vibraciones asimétricas y simétricas del C=O
	1363	vibraciones de estiramiento simétrico CH ₂

Para determinar los cambios morfológicos de las NPA antes y después de su modificación con ácido monocloroacético, se hizo una caracterización por microscopia electrónica de barrido donde fue notoria la diferencia en la morfología entre de las NPA (Figura 25a) y el carboximetil nanoalmidón CMNPA (Figura 25b). Como ya se había mencionado, en la micrografía de las NPA sin modificar, se observan en el fondo algunas partículas de NPA, al frente se presenta una gran partícula con aglomeraciones de las mismas, en cambio el carboximetil nano almidón, se encontró que la estructura de los gránulos se alteraba

considerablemente, donde se veían claramente que aumentaba su tamaño y presenta deformación de los gránulos, en su superficie se observa pliegues y rugosidad. Este patrón de deformación se puede correlacionar con la disponibilidad de un entorno álcali fuerte durante la reacción de carboximetilación.

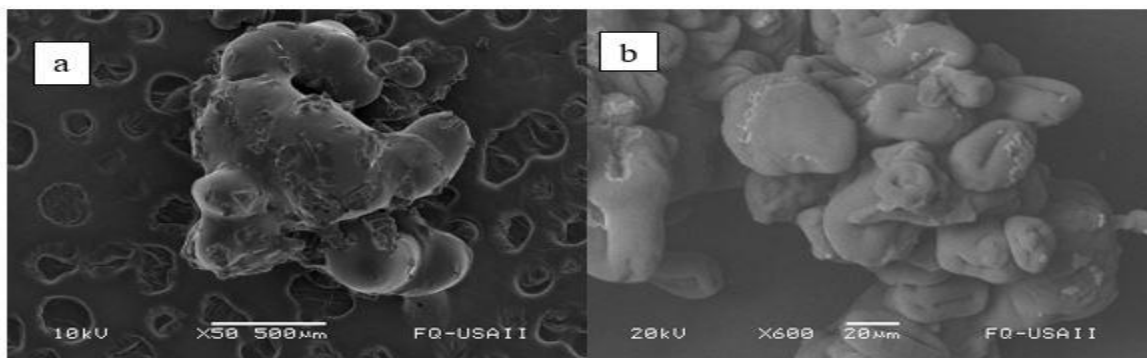


Figura 23. Micrograffías de SEM de (a) NPA y (b) CMNPA.

En la Figura 26, se muestran los difractogramas de las NPA de almidón y el carboximetil nanoalmidón (CMNPA), en los cuales se observa para las NPA la presencia de un halo amplio de 10 a 35° característico de materiales amorfos, este mismo comportamiento lo presenta el producto CMNPA, observándose un halo amplio entre 7 a 50° con mayor intensidad, lo que indica que el compuesto obtenido sigue presentando las características amorfas de la NPA. Esta observación también corrobora los cambios en la morfología de las NPA revelados por el SEM.

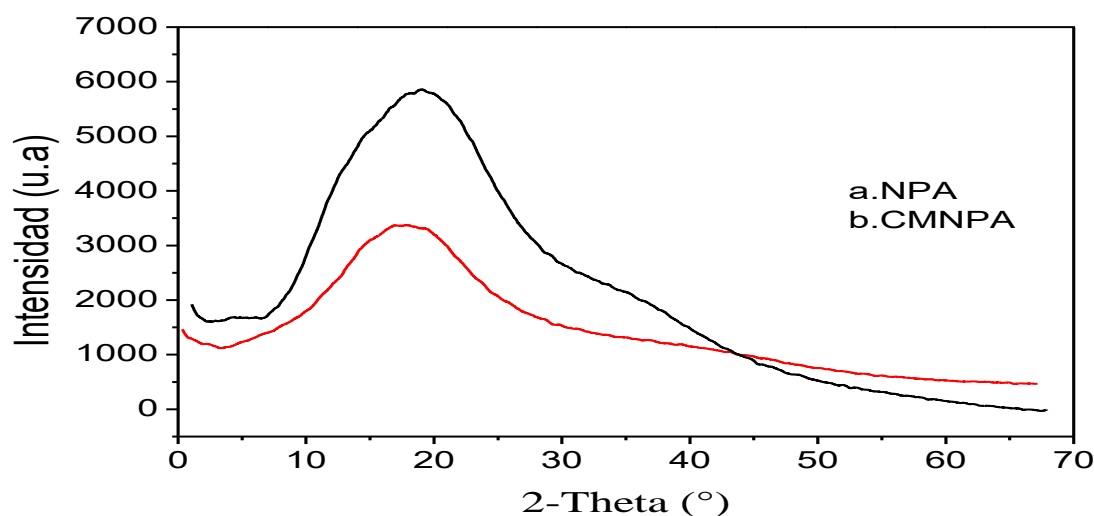


Figura 24. Difractogramas de rayos X de (a) NPA y (b) CMNPA.

Para observar la estabilidad térmica del carboximetil nano almidón, se realizó el análisis termogravimétrico. Los termogramas de comparación del análisis termogravimétrico de las NPA y CMNPA se presentan en la Figura 27 y en la Tabla 10 se describe los eventos térmicos que presentan cada uno. Se observa un aumento en la temperatura de degradación de las nanopartículas modificadas en comparación con las NPA que no fueron modificadas esto se debe a la efectiva carboximetilación de las nanopartículas de almidón, como ya se había descrito anteriormente se puede observar que las nanopartículas presenta dos zonas de mayor degradación aproximadamente del 39 % a 150 °C y otra pérdida de peso del 32% a 220°C, mientras que el CMNPA presenta tres zonas degradación, la zona uno corresponde a la pérdida de masa por la humedad presente en la muestra donde la cantidad de agua disponible fue de 13.8 %; esta disminución se presentó entre los 30 y 120 °C. En la zona 2 se presenta su máxima degradación en un rango de temperaturas entre 170°C y 310°C, en este punto es en el cual se descomponen la amilosa y amilopectina presente en las nano partículas de almidón presente en la muestra, en esta fase la pérdida de peso fue del 42%. En la zona 3 presenta una degradación del 12.9% con un rango de temperaturas entre 310°C a 500°C donde se descomponen los grupos carboximetil incorporados a las cadenas de las NPA, los anteriores resultados indican que las NPA modificadas son más estables térmicamente que las nanopartículas sin modificar.

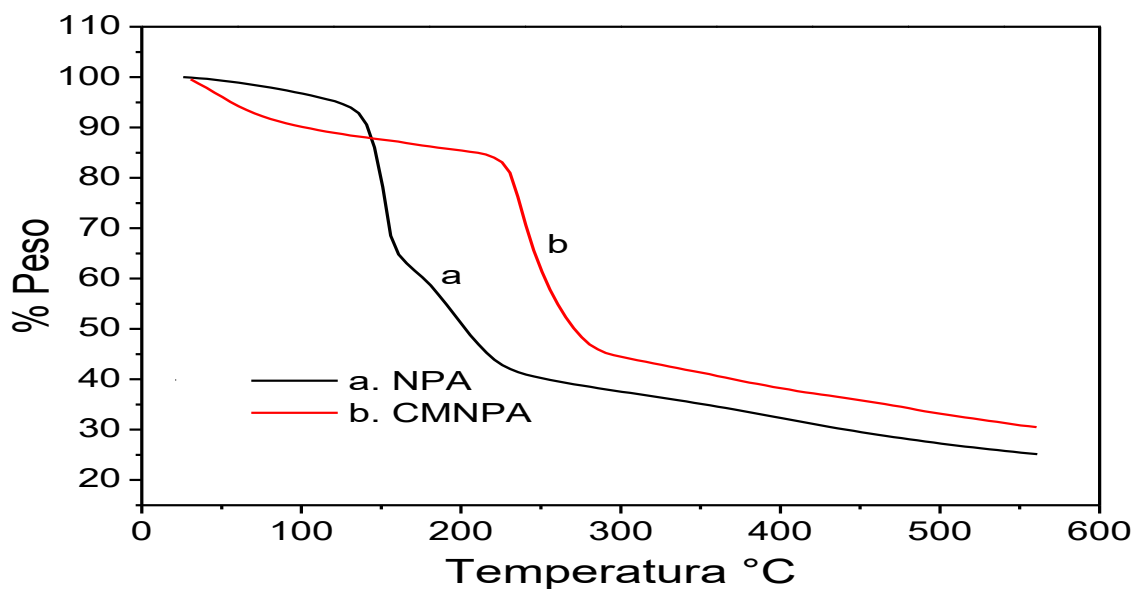


Figura 25. Termogramas TGA de (a) NPA y (b) carboximetil nanoalmidón CMNPA

Tabla 10. Temperatura de descomposición térmica de las NPA y copolimero CMNPA

Muestra	Eventos Térmicos	Rango (°C)	Porcentaje de peso (%)	Temperatura de pico (°C)
NPA	Primero	35-110	4.013	85.15
	Segundo	110-175	39.859	150.23
	Tercero	175-400	32.579	220.56
	Residuo		23.44	
CMNPA	Primero	30-120	13.846	55.89
	Segundo	170-310	41.948	238.88
	Tercero	310-500	12.879	410.34
	Residuo		31.327	

6.4. Cálculos para determinar la conversión del monómero, grado de polimerización y número de sitios creados en las nanopartículas de almidón, en la reacción de copolimerización.

En esta parte del trabajo se realizaron los cálculos para determinar el porcentaje de conversión de la acrilamida (monómero), el grado de polimerización promedio y el número de sitios creados en las nanopartículas de almidón en la reacción de copolimerización siguiendo las ecuaciones reportadas por Eutamene et al. (2009)[67]. A continuación, se describen las fórmulas que se utilizaron para los respectivos cálculos y los resultados de reportan en la Tabla 11.

Para determinar la conversión de monómeros, (X_{AM}), se calculó con la ecuación 3, donde N_i es el porcentaje teórico de nitrógeno en peso basado en la cantidad de acrilamida introducida al vial de reacción y N_f es el porcentaje en peso de nitrógeno determinado del producto final.

$$X_{AM} = \frac{N_f}{N_i} \quad Ec. (3).$$

El porcentaje de nitrógeno inicial (N_i) y final (N_f) se calcularon de acuerdo con la ecuación (4), donde AM para N_i es la cantidad de acrilamida adicionada al vial de la reacción y para

N_f es determinado por medio del análisis gravimétrico obtenido mediante la diferencia entre el peso del copolímero producto, menos peso de NPA colocadas y haciendo uso de la ecuación 4. El grado de polimerización promedio (GP), se calculó de acuerdo con la ecuación (5), donde AM y nPSP son respectivamente, la cantidad de monómero (AM), y el iniciador (PSP), inicialmente introducidos al vial de reacción, ambos expresados en mol. X_{AM} es el calculado con la ecuación 3.

$$N_i \text{ o } N_f = \frac{(0.197 \times AM(g))}{(AM(g) + NPA(g))} \quad Ec. (4)$$

$$GP = \frac{(AM(mol) \text{ que reacciona})}{\text{moles de PPS adicionado}} = \frac{X_{AM} \times n_{AM}}{n_{PPS}} \quad Ec. (5)$$

Finalmente fue calculado el número de sitios creados(N_g), expresados como mol de PAM formado ($X_{AM} n_{AM} / GP$) por mol de nanopartículas de almidón (nNPA), de acuerdo con la ecuación (6), Para calcular las moles de las nanopartículas de almidón se tomó un peso molecular promedio en número (Mn) 12×10^4 g/mol reportado en el trabajo de Eutamene et al. (2009), para que este valor sea más preciso se sugiere realizar el respectivo análisis para determinar el peso molecular promedio en número de las nanopartículas de almidón el cual puede ser calculado por medidas de viscosidad. En la revisión de la literatura realizada se encontró que el valor de Mn de las partículas de almidón se encuentra entre 10×10^4 y 15×10^4 g/mol.

$$N_g = \frac{X_{AM} \times n_{AM}}{GP \times n_{NPA}} \quad Ec. (6)$$

De acuerdo a los resultados de los cálculos teóricos para el grado de polimerización y el número de sitios creados presentados en la tabla 11, se observa que el número de sitios creados, N_g , representa el mismo valor (110.98) cuando se utiliza la misma cantidad de iniciador, este es poco influenciado por el aumento de la cantidad de monómero y el aumento en el tiempo de reacción, pero cuando se aumenta la concentración de iniciador hay mayor número de sitios creados, esto era lo que esperaba debido a que al haber mayor concentración de iniciador se van a generar mayor número de radicales libres.

Tabla 11. Condiciones experimentales para la preparación y propiedades de los copolímeros de poliacrilamida injertada en las nanopartículas de almidón (NPA-i-PAM)

Muestra	Tiempo de reacción (min)	NPA [mol x 10 ⁻⁷]	AM [mol x 10 ⁻³]	PSP [mol x 10 ⁻⁴]	N _i [%, w/w]	N _f [%, w/w]	X _{AM} [%]	N _g	GP
MCI-1	3	8.33	2.81	0.925	13,13	8,61	66	110,98	20
MCI-2	3	8.33	4.22	0.925	14,78	13,87	94	110,98	43
MCI-3	3	8.33	5.63	0.925	15,76	14,88	94	110,98	57
MCI-4	3	8.33	7.03	0.925	16,42	15,89	97	110,98	74
MCI-5	3	8.33	8.44	0.925	16,89	16,48	98	110,98	89
MCI-6	3	8.33	9.85	0.925	17,24	16,94	98	110,98	105
MCI-7	3	8.33	4.22	0.370	14,78	11,70	79	44,39	90
MCI-8	3	8.33	4.22	0.555	14,78	13,08	89	66,59	67
MCI-9	3	8.33	4.22	0.740	14,78	13,42	91	88,78	52
MCI-10	3	8.33	4.22	1.110	14,78	13,96	94	133,18	36
MCI-11	3	8.33	4.22	1.290	14,78	14,41	98	155,37	32
MCI-12	3	8.33	4.22	1.480	14,78	14,34	97	177,57	28
MCI-13	1	8.33	4.22	0.925	14,78	9,38	63	110,98	29
MCI-14	2	8.33	4.22	0.925	14,78	12,76	86	110,98	39
MCI-15	4	8.33	4.22	0.925	14,78	14,24	96	110,98	44
MCI-16	5	8.33	4.22	0.925	14,78	14,48	98	110,98	45
MCI-17	6	8.33	4.22	0.925	14,78	14,69	99	110,98	45
MCI-18	7	8.33	4.22	0.925	14,78	14,96	100	110,98	45

En cuanto al grado de polimerización, utilizando una concentración de iniciador constante se observa el efecto contrario visto con los N_g, el aumento en la concentración de monómero y aumento en el tiempo de reacción aumenta el grado de polimerización, de acuerdo con las Ecuaciones de la Cinética de polimerización por radicales libres, aunque en el tiempo de reacción se observa un aumento significativo hasta los 4 min, de ahí hasta los 7 min el GP es casi igual. Pero cuando se aumenta la concentración de iniciador y se mantiene constante el monómero, el grado de polimerización disminuye, esto es debido a que hay mayor número de sitios creado en el en el área superficial de las NPA, lo que genera bajos grados de polimerización. Además, Tabla. 10 indica que la mayor cantidad de PSP (1.4X10⁻⁴ mol), da número de centros activos (177.57), mientras que la cantidad más alta de monómero, AM =

9.85×10^{-3} mol, da el mayor grado de polimerización, $DP = 105$, lo cual se espera que presente mayor viscosidad intrínseca. Estos resultados muestran claramente que el persulfato de potasio (PSP) genera radicales libres en el esqueleto de las NPA a partir de las cuales crecen las cadenas de los injertos de poliacrilamida. Lo que se puede concluir en general con respecto a la variación del GP con las concentraciones de monómero (AM) e iniciador (PPS), es que GP aumenta ya sea aumentando AM a PSP constante, o disminuyendo PSP a AM constante.

Los anteriores resultados ayudan a elegir el tipo de polímero que se requiera, por ejemplo, si buscamos un material con mayor viscosidad utilizaremos la preparación que presente menor sitios activos, la cual se preparara utilizando baja concentración de iniciador y alta concentración de monómero, y por ende va a tener mayor grado de polimerización lo cual favorecerá el aumento de viscosidad intrínseca del material.

6.5 EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS EN LOS LODOS DE PERFORACIÓN.

En la Figura 28, se presenta la fotografía de los lodos preparados: lodo bentonita base agua 8% (p/p) (A) como referencia y los lodos preparados con adición de 0.5g de material a analizar de NPA-i-PAM(B), CMNPA (C), NPA(D) y almidón nativo (E).

Los resultados de la evaluación reológica de los lodos bentónica base agua con las nanopartículas modificadas, nanopartículas sin modificar y el almidón nativo se presentan en la Tabla 12, en la cual se encuentran los valores de la viscosidad aparente (VA), viscosidad plástica (VP), punto de cedencia (PC), esfuerzo gel (EG) y la pérdida de filtrado. Los lodos presentaban homogeneidad, los cuales aumentaron su viscosidad aparente y viscosidad plástica con respecto al lodo base de bentonita en mayor proporción NPA-i-PAM y CMNPA. Los lodos con NPA-i-PAM y CMNPA se observaban partículas no disueltas, lo cual se le atribuyo que las partículas no se disolvían, sino que se hidrataban debido a que el tamaño era muy grande y no había una buena homogeneidad en el producto que se le adiciono, se recomienda que los productos que se utilicen como aditivos que estén completamente en polvo fino y homogéneo. En la Figura 29 se observa que el lodo bentonita con NPA-i-PAM presento una disminución de 14 mL y el CMNPA de 11 mL, los lodos bentonita con NPA y

almidón no mostraron reducción significativa de la pérdida del filtrado con respecto al lodo base bentonita, como se observa en la Figura 30, también se observó que en todos los filtrados de los lodos había presencia de arcilla, excepto el que contenía NPA-i-PAM, que presento un filtrado limpio transparente.

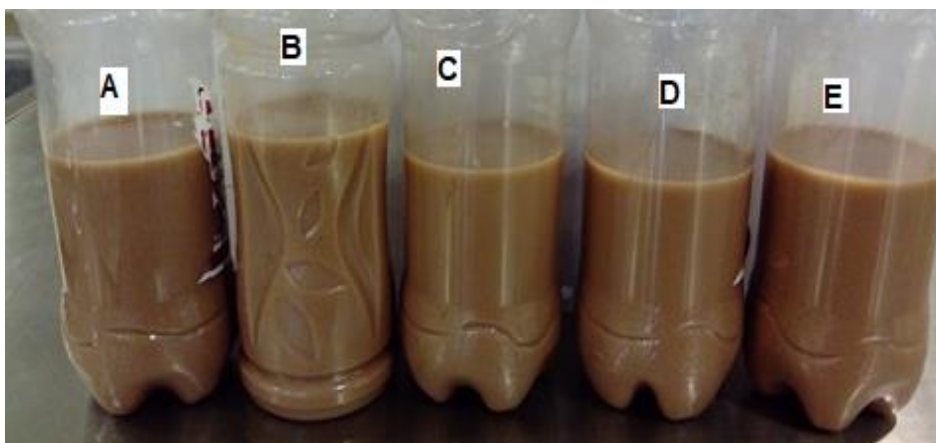


Figura 26. Lodos preparados bentonita (A), bentonita + NPA-i-PAM (B), Bentonita +CMNPA (C), bentonita + NPA (D), bentonita +almidón (E).

Tabla 12. Propiedades reológicas y filtrado de los lodos preparado, a Temperatura ambiente (20°C).

Lodo Muestra	600 (rpm)	300 (rpm)	3 (rpm) (10s)	3 (rpm) (10 min)	VA (cP)	VP (cP)	P.C. (lb/100ft ²)	E.G. (lb/100ft ²)	Filtrado (mL)
Bentonita (A)	20	12	2	3	10	8	4	1.50	31
Bentonita + NPA-i-PAM (B)	38	23	3,5	9	19	15	8	257	17
Bentonita + CMNPA (C)	29	19	7	14	14.5	10	9	2.00	20
Bentonita + NPA (D)	24	15	11	8	12	9	6	0.73	29
Bentonita +Almidón (E)	21	13	3	4	10.5	8	5	1.33	30

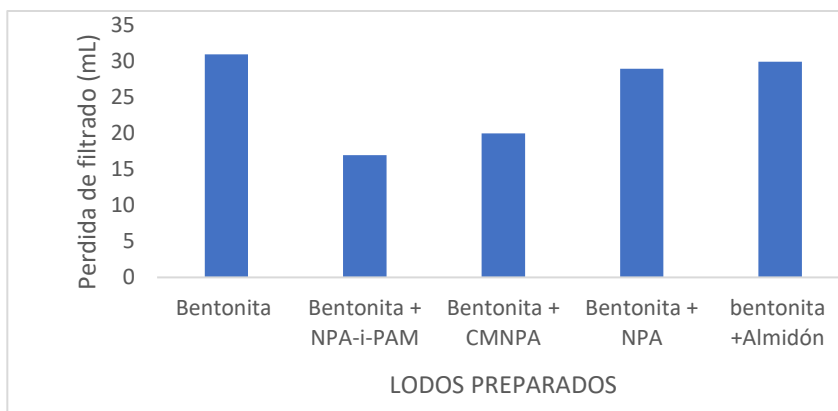


Figura 27. Perdida de filtrado de los lodos.

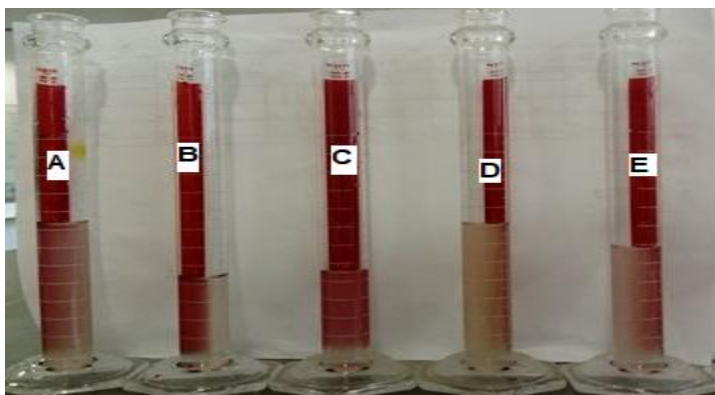


Figura 28. Filtrado de los lodos preparados bentonita (A), bentonita + NPA-i-PAM (B), Bentonita +CMNPA (C), bentonita + NPA (D), bentonita +almidón (E).

En cuanto a las retortas o cakes obtenidas se presentan en la Figura 31, donde se observa que la retorta de los lodos A,D, son delgadas (menor a 3 mm), homogéneas, consistentes, elásticas y plásticas, el cake del lodo B, C son menores a 3 mm, plástico, elástico, pero no presenta homogeneidad se observan algunos gránulos, lo cual indica que el copolímero y el carboximetil nanoalmidón no se disolvieron completamente, lo cual sugiere que el aditivo debe estar lo más pequeño posible y uniforme, para que no se presente grumosidad en la retorta, en cuanto al lodo C, la retorta es homogénea, delgada, pero no presenta adherencia.

Los resultados indican que las nanopartículas modificadas con poliacrilamida y ácido mono cloroacético se puede utilizar como un aditivo viscosificante y controlador de filtrado de los lodos bentonita base agua, debido a que este aumenta la viscosidad, reduce la pérdida de

filtrado en un 45% para NPA-i-PAM, el 32% para el CMNPA, mientras que para las nanopartículas y el almidón nativo fue del 6% y 3% respectivamente, los valores fueron calculados con respecto al lodo base (bentonita 8%), donde la pérdida de filtrado fue de 31 mL. Aunque se requiere evaluar los productos a diferentes concentraciones para lograr pérdida de filtrado máxima de 10 mL.

En un lodo preparado al 4,3% de bentonita, pH de 11-12 y copolimero NPA-i-PAM, se observó que presenta separación de fases y formación de grumos (flóculos), de lo cual podemos decir que este copolimero a pH superiores a 11 se comporta como floculante (Figura 32).

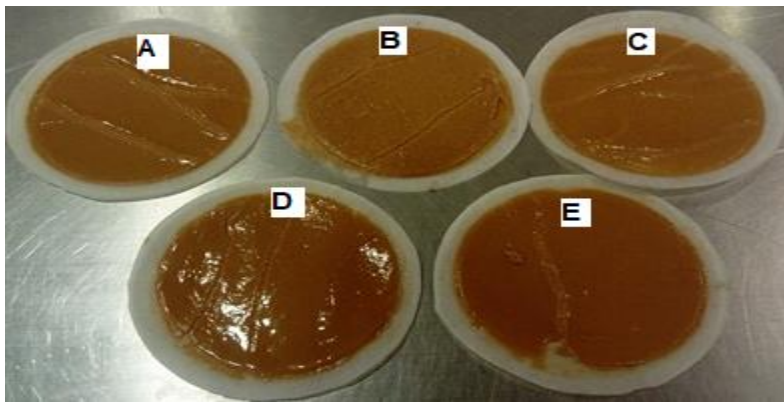


Figura 29. Retortas o cake de los lodos preparados bentonita (A), bentonita + NPA-i-PAM (B), Bentonita +CMNPA (C), bentonita + NPA (D), bentonita +almidón (E).



Figura 30. Lodo bentonita (8%) + 0,5 g NPA-i-PAM, pH > 11

CONCLUSIONES

- Por medio de la aplicación de los métodos simultáneos de hidrolisis y sonicación, se logró obtener nanopartículas amorfas, lo que indico que el ultrasonido afecta la parte cristalina presente en los gránulos de almidón
- La modificación de las nanopartículas de almidón de papa con acrilamida y ácido monocloroacético fue exitosa en los dos casos. Las NPA modificadas aumentaron significativamente su estabilidad térmica con respecto a las NPA.
- El injerto de nanopartículas de almidón con poliacrilamida y el carboximetil nano almidón, se podrán utilizar como agente viscosificante y controlador de filtrado en los lodos de perforación puesto que los dos presenta mejoras a las propiedades reológicas y de control de filtrado.

RECOMENDACIONES

- ✓ Buscar el método adecuado para la determinación del tamaño de las nanopartículas.
- ✓ Estandarizar un método para determinar el grado de sustitución en el carboximetil nanoalmidón mediante espectrometría infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).
- ✓ Evaluar los productos en los lodos bentonita base agua a diversas concentraciones para observar su comportamiento reológico y lograr una pérdida de filtrado menor de 10 mL.

REFERENCIAS

- [1] R. Prada Ospina, “Alternativa de aprovechamiento eficiente de residuos biodegradables: El caso de almidón residual derivado de la industrialización de la papa,” *Rev. EAN*, pp. 180–192, 2012.
- [2] D. Severian, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, Second Edition*. University of Sherbrooke Quebec, Canada: CRC Press, 2004.
- [3] P. T. Nicholson and I. Shaw, *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge University Press: Kingdom, United, 2000.
- [4] P. Rodríguez, M. E. San Martín, and G. Gonzales de la Cruz, “Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada,” *Superf. y vacío*, vol. 13, pp. 61–65, 2001.
- [5] P. Srikanth, *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, Vol.81. USA: Scrivener Publishing LLC, 2011.
- [6] J. Leon and M. Leszek, *Thermoplastic Starch: Biodegradable Polymers and Their Practical Utility*. Weinheim: Wiley, 2009.
- [7] D. Le core, J. Bras, and A. Dufresne, “Starch Nanoparticles : A Review,” *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 1139–1153, 2010.
- [8] P. M. Visakh and L. Yu, *Starch-based blends, composites and nanocomposites*, Vol 7. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [9] B. Zhang, H. Gong, S. Lü, B. Ni, M. Liu, C. Gao, Y. Huang, and F. Han, “Synthesis and characterization of carboxymethyl potato starch and its application in reactive dye printing,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 51, no. 4, pp. 668–674, 2012.
- [10] V. Singh, A. Tiwari, S. Pandey, and S. K. Singh, “Microwave-accelerated synthesis and characterization of potato starch-g-poly(acrylamide),” *Starch/Staerke*, vol. 58, no. 10, pp. 536–543, 2006.
- [11] P. Rani, G. Sen, S. Mishra, and U. Jha, “Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted gum ghatti and its application as flocculant,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 1, pp. 275–281, 2012.
- [12] A. F. Bautista Cuadros and E. D. Flórez Barreto, “Factibilidad del uso de almidón de Yuca como aditivo en lodos de perforación. Tesis de Pregrado,” Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2011.
- [13] A. P. García Badillo, “Formulación de un fluido para perforar la zona de 8 ½” de los pozos del campo Velásquez, Tesis de Pregrado,” Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.
- [14] D. A. Bello Niño and H. F. Myna Reyes, “Estudio de factibilidad del almidon de papa como aditivo en fluidos de perforacion base agua, Tesis de Pregrado,” Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [15] M. Amanullah and L. Yu, “Environment friendly fluid loss additives to protect the marine environment from the detrimental effect of mud additives,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 48, no. 3–4, pp. 199–208, 2005.

- [16] M. C. Li, Q. Wu, K. Song, Y. Qing, and Y. Wu, "Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 5009–5016, 2015.
- [17] S. Rupinski, Z. K. Brzozowski, and M. Uliasz, "Study on the Application of Starch Derivatives as the Regulators of Potassium Drilling Fluids Filtration," *Chem. Chem. Technol.*, vol. 3, no. 3, 2009.
- [18] L. M. Zhang and D. Q. Chen, "Water-soluble grafted starches for hydration suppression of swellable clay," *Starch/Staerke*, vol. 54, no. 7, pp. 285–289, 2002.
- [19] R. Jain, B. K. Paswan, T. K. Mahto, and V. Mahto, "Study the effect of synthesized graft copolymer on the inhibitive water based drilling fluid system," *Egypt. J. Pet.*, 2015.
- [20] L. M. Zhang, "A review of starches and their derivatives for oilfield applications in China," *Starch/Staerke*, vol. 53, no. 9, pp. 401–407, 2001.
- [21] S. Betancur Marquez, F. B. Cortes Correa, and G. A. Alzate Espinosa, "Mejoramiento de los fluidos de perforación usando nanopartículas funcionalizadas: reducción de las pérdidas de filtrado y del espesor de la retorta," *Bol. Ciencias la Tierra; nro. 35 (2014); 5-14 2357-3740 0120-3630*, pp. 5–14, 2014.
- [22] J. Abdo and M. D. Haneef, "Nanoparticles : Promising Solution to Overcome Stern Drilling Problems Mechanical and Industrial Engineering Department," *NSTI-Nanotech 2010*, vol. 3, pp. 635–638, 2010.
- [23] K. P. Hoelscher, G. De Stefano, M. Riley, and S. Young, "Application of Nanotechnology in Drilling Fluids," *SPE Int. Oilf. Nanotechnol. Conf. Exhib.*, no. June, pp. 12–14, 2012.
- [24] M. Zakaria, M. Husein, and G. Harland, "Novel Nanoparticle-Based Drilling Fluid with Improved Characteristics," *Proc. SPE Int. Oilf. Nanotechnol. Conf.*, no. November, p. 2013, 2012.
- [25] S. M. Javeri, Z. M. W. Haindade, and C. B. Jere, "Mitigating Loss Circulation And Differential Sticking Problems Using Silicon Nanoparticles," *SPE/IADC Middle East Drill. Technol. Conf. Exhib.*, 2011.
- [26] M. M. Sharma, R. Zhang, and M. E. Chenevert, "A New Family of Nanoparticle Based Drilling Fluids," *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, pp. 1–13, 2012.
- [27] R. Saboori, S. Sabbaghi, D. Mowla, and A. Soltani, "Decreasing of water loss and mud cake thickness by CMC nanoparticles in mud drilling," *Int. J. Nano Dimens.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–104, 2012.
- [28] M. C. Li, Q. Wu, K. Song, Y. Qing, and Y. Wu, "Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 5009–5016, 2015.
- [29] A. Mohammad Amini and S. M. A. Razavi, "A fast and efficient approach to prepare starch nanocrystals from normal corn starch," *Food Hydrocoll.*, vol. 57, pp. 132–138, 2016.
- [30] M. C. Condés, M. C. Añon, A. N. Mauri, and A. Dufresne, "Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals," *Food Hydrocoll.*, vol. 47, pp. 146–157, 2015.
- [31] N. L. García, M. Lamanna, N. D'Accorso, A. Dufresne, M. Aranguren, and S. Goyanes, "Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals," *Polym. Degrad.*

- Stab.*, vol. 97, no. 10, pp. 2021–2026, Oct. 2012.
- [32] D. Lecorre, J. Bras, and A. Dufresne, “Influence of native starch’s properties on starch nanocrystals thermal properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 658–666, 2012.
 - [33] Y. Qin, C. Liu, S. Jiang, L. Xiong, and Q. Sun, “Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 87, pp. 182–190, 2016.
 - [34] S. Bel Haaj, A. Magnin, C. Pétrier, and S. Boufi, “Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 2, pp. 1625–1632, 2013.
 - [35] H. Y. Kim, D. J. Park, J. Y. Kim, and S. T. Lim, “Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 1, pp. 295–301, 2013.
 - [36] S. Bel Haaj, W. Thielemans, A. Magnin, and S. Boufi, “Starch nanocrystals and starch nanoparticles from waxy maize as nanoreinforcement: A comparative study,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 143, pp. 310–317, 2016.
 - [37] O. I. Peñaranda, J. E. Perilla, and N. A. Allgecira, “Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos,” *Rev. Ing. e Investig.*, vol. 28, no. 3, pp. 47–52, 2008.
 - [38] S. Lefnaoui and N. Moulai-Mostefa, “Synthesis and evaluation of the structural and physicochemical properties of carboxymethyl pregelatinized starch as a pharmaceutical excipient,” *Saudi Pharm. J.*, vol. 23, no. 6, pp. 698–711, 2015.
 - [39] A. C. Martinez-Arellano, J. L. Rivera-Armenta, A. M. Mendoza-Martínez, N. P. Díaz-Zavala, J. G. S. Robles, and E. E. Banda-Cruz, “Estudio de copolimerización injerto del acrilato de butilo sobre almidón empleando sistema iniciador redox,” *Quim. Nova*, vol. 37, no. 3, pp. 426–430, 2014.
 - [40] H. Zhang, J. Wang, R. Wang, and Y. Dong, “Microwave irradiated synthesis of grafted cationic starch: Synthesis, characterization, application, and biodegradation,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 3, pp. 1645–1652, Nov. 2013.
 - [41] J. Liu, J. Ming, W. Li, and G. Zhao, “Synthesis, characterisation and in vitro digestibility of carboxymethyl potato starch rapidly prepared with microwave-assistance,” *Food Chem.*, vol. 133, no. 4, pp. 1196–1205, 2012.
 - [42] H. Zhang, J. K. Wang, W. J. Liu, and F. Y. Li, “Microwave-assisted synthesis, characterization, and textile sizing property of carboxymethyl corn starch,” *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 11, pp. 2308–2317, 2015.
 - [43] P. Rachtanapun, P. Simasatitkul, W. Chaiwan, and Y. Watthanaworasakun, “Effect of sodium hydroxide concentration on properties of carboxymethyl rice starch,” *Int. Food Res. J.*, vol. 19, no. 3, pp. 923–931, 2012.
 - [44] K. Sangseethong, P. Chatakanonda, R. Wansuksri, and K. Sriroth, “Influence of reaction parameters on carboxymethylation of rice starches with varying amylose contents,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 115, pp. 186–192, 2015.

- [45] X. Li, W. yuan Gao, L. jing Huang, Y. li Wang, L. qi Huang, and C. xiao Liu, "Preparation and physicochemical properties of carboxymethyl *Fritillaria ussuriensis* Maxim. starches," *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 3, pp. 768–773, 2010.
- [46] O. S. Lawal, M. D. Lechner, and W. M. Kulicke, "The synthesis conditions, characterizations and thermal degradation studies of an etherified starch from an unconventional source," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 8, pp. 1520–1528, 2008.
- [47] L. F. Wang, S. Y. Pan, H. Hu, W. H. Miao, and X. Y. Xu, "Synthesis and properties of carboxymethyl kudzu root starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 1, pp. 174–179, 2010.
- [48] W. Yanli, G. Wenyuan, and L. Xia, "Carboxymethyl Chinese yam starch: synthesis, characterization, and influence of reaction parameters," *Carbohydr. Res.*, vol. 344, no. 13, pp. 1764–1769, 2009.
- [49] D. Das, S. Jha, and K. J. Kumar, "Effect of carboxymethylation on physicochemical and release characteristics of Indian Palo starch," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 77, pp. 181–187, 2015.
- [50] D. Bhattacharyya, R. S. Singhal, and P. R. Kulkarni, "Physicochemical properties of carboxymethyl starch prepared from corn and waxy amaranth starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 27, no. 3, pp. 167–169, 1995.
- [51] T. Heinze and A. Koschella, "Carboxymethyl ethers of cellulose and starch - A review," *Macromol. Symp.*, vol. 223, pp. 13–39, 2005.
- [52] A. V. Singh, L. K. Nath, and M. Guha, "Microwave assisted synthesis and characterization of *Phaseolus aconitifolius* starch-g-acrylamide," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 2, pp. 872–876, 2011.
- [53] S. Mishra, A. Mukul, G. Sen, and U. Jha, "Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 48, no. 1, pp. 106–111, 2011.
- [54] S. Kaity, J. Isaac, P. M. Kumar, A. Bose, T. W. Wong, and A. Ghosh, "Microwave assisted synthesis of acrylamide grafted locust bean gum and its application in drug delivery," *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 1, pp. 1083–1094, 2013.
- [55] A. Umar, M. M. Sanagi, A. Salisu, W. A. Wan Ibrahim, K. J. Abd Karim, and A. S. Abdul Keyon, "Preparation and characterization of starch grafted with methacrylamide using ammonium persulphate initiator," *Mater. Lett.*, vol. 185, pp. 173–176, 2016.
- [56] N. D. Khanna and A. K. Inderjeet Kaur, "Starch-Grafted Polypropylene: Synthesis and Characterization," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013.
- [57] I. Sarvi, A. Pourjavadi, and M. A. N. Aghaei, "Synthesis and characterization of bagasse poly(methyl methacrylate) graft copolymer," *Macromol. Symp.*, vol. 274, no. 1, pp. 49–54, 2008.
- [58] Y. Sugahara and T. Ohta, "Synthesis of Starch-graft-polyacrylonitrile hydrolyzate and its characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 6, pp. 1437–1443, 2001.
- [59] L. Novelo-Cen and D. Betancur-Ancona, "Chemical and functional properties of *Phaseolus lunatus* and *Manihot esculenta* starch blends," *Starch/Staerke*, vol. 57, no. 9, pp. 431–441, 2005.

- [60] API (American Petroleum Institute)., *Recommended practice for Field Testing Water based Drilling Fluids API13B-1*, Third edit. 2003.
- [61] H. P. C. Oscar, C. C. Julio, and A. O. Cessar, “Caracterización estructural y térmica de almidones provenientes de diferentes variedades de papa,” *Acta Agron.*, vol. 62, no. 4, pp. 289–295, 2013.
- [62] A. C. Bertolini, *Starches: characterization, properties, and applications*. Boca Raton London, New York: CRC Press, 2010.
- [63] H. Kargarzadeh and I. Ahmad, “Polysaccharide Nanocrystal-Reinforced Nanocomposites,” *Polysaccharide-Based Nanocrystals Chem. Appl.*, pp. 165–218, 2015.
- [64] S. F. Chin, S. N. A. M. Yazid, and S. C. Pang, “Preparation and Characterization of Starch Nanoparticles for Controlled Release of Curcumin,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2014, pp. 292–295, 2014.
- [65] D. LeCorre, J. Bras, and A. Dufresne, “Influence of botanic origin and amylose content on the morphology of starch nanocrystals,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 12, pp. 7193–7208, 2011.
- [66] M. Lamanna, N. J. Morales, N. L. Garcia, and S. Goyanes, “Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 97, no. 1, pp. 90–97, 2013.
- [67] M. Eutamene, A. Benbakhti, M. Khodja, and A. Jada, “Preparation and aqueous properties of starch-grafted polyacrylamide copolymers,” *Starch/Staerke*, vol. 61, no. 2, pp. 81–91, 2009.

Anexos

Tabla 1. Propiedades de reactivos

Reactivo	Fórmula	Peso molecular	Aspecto	solubilidad	pH	Punto de fusión	Densidad
Almidón	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$(162,0 \text{ g})_n$	Forma: sólido Color: blanco	prácticamente insoluble en agua fría y en etanol al 96%.			
Ácido monoclórico-acético	$C_2H_3ClO_2$	94,50 g/mol	Forma: cristalino Color: incoloro	4.210 g/l a 20 °C	< 1.0 a 800 g/l a 20 °C	62 °C	1,32 g/cm ³ a 40 °C
Acrilamida	C_3H_5NO	71,07 g/mol	Forma: sólido Color: incoloro	2.040 g/l a 25 °C	5,0 - 7,0 a 50 g/l 20 °C	84 °C	1,127 g/cm ³ a 25 °C
Hidróxido de potasio	KOH	56,11 g/mol	Forma: sólido Color: incoloro	1.130 g/l a 20 °C	aprox. 14 a 56 g/l 20 °C	360 °C	2,04 g/cm ³ a 20 °C
Persulfato de potasio	$K_2S_2O_8$	270.32 g/mol	Forma: sólido Color: blanco	aprox. 3,2 a 50 g/l 20 °C	aprox. 3,2 a 50 g/l 20 °C	100 °C	2,48 g/cm ³ a 20 °C